

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET**

# **ZAVRŠNI RAD**

Koraljka de Carina



Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet

Studij: grafička tehnologija - smjer oblikovanje grafičkog proizvoda

# ZAVRŠNI RAD

## MIKROKRISTALINIČNA CELULOZA U FUNKCIJI BARIJERNOG PREMAZA U MATERIJALIMA ZA PAKIRANJE NAMIRNICA

Mentor:  
doc. dr. sc. Sonja Jamnicki

Student:  
Koraljka de Carina

Zagreb, 2014

## Rješenje o odobrenju teme završnog rada

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**GRAFIČKI FAKULTET**

**Getaldićeva 2**

**Zagreb, 8. 9. 2014.**

Temeljem podnjetog zahtjeva za prijavu teme završnog rada izdaje se

### **R J E Š E N J E**

kojim se studentu/ici Koraljki De Carina, JMBAG 0128054319, sukladno čl. 5. st. 5. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, odobrava izrada završnog rada, pod naslovom: Mikrokristalinična celuloza u funkciji barijernog premaza u materijalima za pakiranje namirnica, pod mentorstvom doc. dr. sc. Sonje Jamnicki.

Sukladno čl. 9. st. 1. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, Povjerenstvo za nastavu, završne i diplomske ispite predložilo je ispitno Povjerenstvo kako slijedi:

1. izv. prof. dr. sc. Lozo Branka, predsjednik/ica
2. doc. dr. sc. Jamnicki Sonja, mentor/ica
3. doc. dr. sc. Majnarić Igor, član/ica



Obnašatelj dužnosti dekana

prof. dr. sc. Borivoj Modlic

## **SAŽETAK**

U teorijskom dijelu rada razmatrali su se značaj i funkcija prehrambene ambalaže, interakcije u sustavu ambalaža - namirnica te mogući posljedični zdravstveni rizici. Dat je pregled vrsta papira i kartona koji se koriste za pakiranje namirnica, s naglaskom na materijale koji sadrže reciklirana vlakanca. Diskutiralo se i o incidentima migracije štetnih tvari iz recikliranog papira u hranu. Posebno poglavlje posvećeno je europskim i hrvatskim zakonskim propisima za regulaciju zdravstvene ispravnosti upakiranih namirnica. Zasebno poglavlje navodi značajke i upotrebu mikrokristalinične celuloze koja je korištena u smjesi barijernog premaza. U eksperimentalnom dijelu rada premaz na prirodnoj osnovi izrađen iz mikrokristalinične celuloze, vode i škroba nanosio se u laboratorijskim uvjetima na papire s visokim sadržajem recikliranih vlakanca u dvije definirane debljine. U okviru istraživanja određena je gramatura i debljina premaza nanesenog na svakoj vrsti papira. Primjenom Bendtsen testa ispitana je propusnost premazanih papira na zrak. Rezultati istraživanja ukazali su na određene varijacije u debljini premaza na različitim vrstama papira. To se objašnjava razlikama u svojstvima površine korištenih papira, ponajprije glatkosti, te upojnosti korištenih papira, jer se premaz sastojao velikim dijelom od vode. Istraživanje je ukazalo na djelomično smanjenje propusnosti papira na zrak nakon aplikacije premaza. Istraživanje je također dokazalo da se nanošenjem debljeg sloja premaza ne može dodatno bitno utjecati na smanjenje propusnosti papira na zrak.

**KLJUČNE RIJEČI:** reciklirana papirna ambalaža, migracija, funkcionalne barijere, mikrokristalinična celuloza, propusnost papira na zrak

## **SADRŽAJ**

<b>1.UVOD .....</b>	<b>1</b>
1.1.Cilj rada .....	2
<b>TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>3</b>
<b>2. AMBALAŽA ZA PAKIRANJE NAMIRNICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. Značaj i funkcija ambalaže .....	3
2.2. Interakcije u sustavu ambalaže i namirnice .....	3
2.3. Procjena zdravstvenih rizika .....	8
2.4. Parametri ograničenja migranata u neposrednom kontaktu s hranom .....	9
<b>3. PAPIR I KARTON .....</b>	<b>10</b>
3.1. Sastav papira i kartona .....	10
3.2. Proizvodnja papira i kartona .....	11
3.3. Reciklirani papir i karton .....	12
3.4. Recikliranje starog papira i kartona .....	12
3.5. Vrste papira koji se koristi za pakiranje namirnica .....	14
3.6. Papir i karton za prehrambenu ambalažu koji sadrži reciklirana vlakanca .....	17
<b>4. PREGLED INCIDENATA MIGRACIJE ŠTETNIH TVARI IZ     RECIKLIRANOG PAPIRA I KARTONA U NAMIRNICE .....</b>	<b>21</b>
4.1. Koncepti migracije .....	21
4.2. Migracijski testovi.....	23
4.3. Incidenti migracije .....	23
4.4. Primjena funkcionalnih barijera .....	25
<b>5. ZAKONSKI PROPISI.....</b>	<b>29</b>
5.1. Uredba EZ br. 1935/2004 o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom .....	29
5.2. Uredba EZ br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za tvari u kontaktu s namirnicama .....	32
5.3. Hrvatski pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom .....	32
<b>6. MIKROKRISTALINIČNA CELULOZA .....</b>	<b>34</b>
6.1. Značaj i funkcija mikrokristalinične celuloze .....	34

<b>EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>38</b>
<b>7. PLAN RADA, METODE, MATERIJALI, UREĐAJI, I REZULTATI</b>	
<b>ISTRAŽIVANJA.....</b>	<b>38</b>
7.1. Plan rada i metodologija istraživanja .....	38
7.2. Korišteni materijali.....	38
7.2.1. Sastav premaza .....	39
7.2.2. Priprema škroba.....	40
7.2.3. Priprema premaza .....	40
7.3. Korišteni uređaji i metode.....	41
7.3.1. Mikrometar za mjerenje debljine papira (premaza) .....	41
7.3.2. Analitička vaga za određivanje gramature papira (premaza) .....	42
7.3.3. Uređaj za mjerenja propusnosti papira na zrak po Bendtsen metodi .....	43
7.4. Rezultati istraživanja.....	46
7.4.1. Debljina papira .....	46
7.4.2. Gramatura papira .....	48
7.4.3. Propusnost papira na zrak .....	50
<b>8. DISKUSIJA REZULTATA .....</b>	<b>52</b>
<b>9. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>54</b>
<b>10. LITERATURA.....</b>	<b>55</b>
10.1. Popis citiranih zakona, pravilnika i propisa .....	58
10.2. Popis citiranih standarada i metoda .....	62
10.3. Popis slika .....	63
10.4. Popis tablica .....	65
10.5. Popis jednadžbi .....	66

## 1. UVOD

Papirna i kartonska prehrambena ambalaža nerijetko u svom sastavu sadrži reciklirana vlakanca. U posljednje vrijeme u recikliranom papiru otkrivene su veće količine toksičnih mineralnih ulja i sličnih kemijskih kontaminanata koji mogu migrirati iz takvih materijala u hranu. Budući da se u nekim zemljama takvi materijali često koriste za pakiranje namirnica, ulažu se veliki naponi kako bi se oni zaštitili raznoraznim premazima, filmovima ili folijama koje bi usporile ili potpuno spriječile migraciju štetnih tvari iz recikliranog materijala u hranu.

Kako se danas kao barijere koje sprečavaju migraciju štetnih tvari u hranu najčešće koriste različiti polimerni materijali dobiveni iz nafte ili se pak koriste metali poput aluminijske, želja je bila razviti potpuno prirodan barijerni premaz koji udovoljava suvremenim ekološkim standardima. U svrhu ovog istraživanja, kao osnova barijernog premaza odabrana je mikrokristalinična celuloza (MCC) koja se u kombinaciji s vodom i škrobom nanosila na četiri različite vrste recikliranog papira.

Mikrokristalinična celuloza sastoji se od celuloznih mikro i nanočestica koje se mogu ekstrahirati hidrolizom uz prisustvo kiseline. Mikrokristalinična celuloza potječe iz različitih prirodnih izvora kao što je drveće, jednogodišnje biljke, alge i bakterije. Celulozni mikrokristali su dio kristaliničnog dijela celuloze, koji su pravilne građe i stabilniji su prema hidrolizi uz prisustvo kiseline od amorfnog dijela celuloze.

Celulozni mikro i nano kristali uspješno se dodaju širokom spektru prirodnih i sintetičkih polimera i pokazali su da mogu mijenjati svojstva svojih sastavnica (mehanička, optička, termička i barijerna). Oni su također značajni jer ne opterećuju okoliš, zdravlje i sigurnost te dolaze iz obnovljivih izvora i mogu se industrijski proizvoditi po niskoj cijeni.

### 1.1. Cilj rada

Cilj rada bio je istražiti barijerna svojstva premaza izrađenog od mikrokristalinične celuloze (MCC). Papirni i kartonski materijali izrađeni od recikliranih vlakana mogu predstavljati zdravstveni rizik ukoliko se u njih pakiraju namirnice. Razlog tomu je migracija potencijalno toksičnih tvari iz recikliranog papirnog materijala u hranu. Stoga se kod takvih materijala preporuča primjena funkcionalnih barijera, a to su materijali koji djeluju nepropusno prema potencijalnim migrantima iz recikliranog papira. Premaz sastavljen od mikrokristalinične celuloze, vode i škroba nanosio se, u eksperimentalnom dijelu rada, na ambalažne papire koji sadrže visoki udio recikliranih vlakana u dvije definirane debljine, pomoću laboratorijskog uređaja za premazivanje. Propusnost na zrak premazanih papira, kao jedan od parametara definiranja kvalitete barijernog sloja, ispitala se pomoću standardnog Bendtsen testa (ISO 5636-3).



## **TEORIJSKI DIO**

### **2. AMBALAŽA ZA PAKIRANJE NAMIRNICA**

#### **2. 1. Značaj i funkcija ambalaže**

Danas se čovjek svakodnevno susreće s ambalažom prehrambenih namirnica. Namirnica upakirana u odgovarajuću ambalažu zaštićena je od vanjskih utjecaja i na jednostavan se način može skladištiti i dopremiti do potrošača. Osnovni sadržaj, kakvoća i zdravstvena kvaliteta određene namirnice čuva se kroz ambalažu. [1]

Ambalaža također igra važnu ulogu u konkurentnosti proizvoda na tržištu. Smanjenje troškova ambalaže uz zadovoljenje potreba potrošača, zadovoljenje uvjeta prehrambene industrije, i očuvanja zdravstvene kvalitete hrane i minimalnih učinaka ambalaže na okoliš, uvelike može doprinijeti postizanju konkurentnosti proizvoda na tržištu. [2]

Mogu se definirati četiri osnovne funkcije ambalaže. To su zaštitna, skladišno-transportna, prodajna i uporabna. Zaštitna funkcija ambalaže omogućava zaštitu od mehaničkog opterećenja proizvoda. Također važnu ulogu ima i zaštita od klimatskih utjecaja na namirnice. Tako je potrebno da ambalaža za pakiranje namirnica bude što je moguće više nepropusna na utjecaj vanjske temperature i vlažnosti. Ambalaža štiti proizvode od raznih mikroorganizama kao što su insekti i glodavci. Neispravnost ambalaže u ovom pogledu može utjecati na zdravlje potrošača. [3]

Vanjski čimbenici poput sunčevog zračenja, temperature i vlažnosti mogu kemijski i fizički djelovati na upakirane namirnice. Ovisno o sastavu namirnice one mogu više ili manje oksidirati. Proces oksidacije može dovesti do negativnih promjena u boji, okusu i mirisu namirnice. [1]

Postoji mogućnost i da radijacija, kemijske reakcije i migracija negativno utječu na zdravstvenu ispravnost i kvalitetu prehrambenih proizvoda u ambalaži. [4]

#### **2. 2. Interakcije u sustavu ambalaže i namirnice**

Materijali koji se koriste za pakiranje namirnica poput metala, stakla, keramike, papira i polimera mogu, u određenim uvjetima, otpuštati komponente iz svog sastava u hranu

s kojom se nalaze u dodiru. Mogućnost otpuštanja tvari iz ambalažnog materijala u namirnicu naziva se **migracija**, dok su tvari koje se prenesu u hranu kao posljedica dodira ili međudjelovanja između hrane i ambalažnog materijala - **migranti**. [4]

Migracija kemijskih tvari iz ambalaže u hranu može narušiti zdravstvenu ispravnost navedene hrane i imati negativne posljedice na zdravlje potrošača koji ju konzumiraju. Migracija također može promijeniti svojstva hrane fizički, kemijski ili senzorno. Tako prehrambeni proizvodi mogu poprimiti neprivlačnu boju ili neugodan miris. [4]

Interakcije između ambalaže i hrane mogu se definirati kao kemijske i/ili fizikalne reakcije između hrane, ambalaže i okoliša koje utječu na kompoziciju, kakvoću i fizikalna svojstva hrane i/ili ambalaže. Ove se interakcije mogu podijeliti u 3 glavne skupine:

- **Migracija** - komponente iz ambalaže prelaze u namirnicu (tzv. normalna migracija)
- **Sorpcija** - komponente iz namirnice prelaze na ambalažu (tzv. negativna migracija)
- **Permeacija** - komponente prolaze kroz ambalažu u oba smjera (tvari male molekularne mase difuzijom prolaze između namirnice i okoline kroz ambalažu) [4]

Gotovo da ne postoji materijal ili predmet koji je u potpunosti inertan kada se nalazi u neposrednom dodiru s namirnicom. Ovakve interakcije uključuju niz kemijskih reakcija u sustavu okoliša, materijala ili predmeta i namirnica. Kao rezultat interakcija događa se prijenos tvari kako je prikazano na slici 4. [5]

OKOLIŠ	PLASTIČNA AMBALAŽA	HRANA	Migracijske tvari	Nepovoljni utjecaj na hranu
	$m_o$		Kisik Vodena para $CO_2$ Ostali plinovi	(1) Oksidacija Mikrobni rast Rast plijesni Promjena okusa i mirisa
PERMEABILNOST		(1)		(2) Dehidracija Dekarbonacija
	$m_H$		Monomeri, oligomeri, Dodatci	Promjena okusa i mirisa Sigurnosni faktori
PERMEABILNOST		(2)		
		$m_A$	Arome Masti	Gubitak intenziteta arome Razvoj neuravnoteženih oblika mirisa i okusa hrane
	MIGRACIJA		Organske kiseline Pigmenti	Oštećenja na ambalaži
		$m_H$		
		APSORPCIJA		

Slika 4. Prijenos tvari u sustavima hrane, plastične ambalaže i okoliša [5]

$m_H$  = prijenos tvari iz hrane u ambalažu i okoliš

$m_o$  = prijenos tvari iz okoliša u ambalažu

$m_A$  = prijenos tvari iz ambalaže u hranu

Na krajnji učinak migracije utječe brzina kojom se proces migracije odvija kao i količina tvari koje se prenesu putem migracije u hranu. Moguće je da se migracija u nekom sustavu odvija vrlo sporo, međutim ako migrant pokazuje veći afinitet prema namirnici nego prema ambalažnom materijalu, tada će u slučaju dužeg izlaganja / međudjelovanja (primjerice kod dugog roka trajanja namirnice) ipak doći do veće migracije tvari u hranu. S druge strane, ako migrant ima slabu topivost u namirnici s kojom se nalazi u dodiru, tada se, bez obzira na dugi rok trajanja, neće dogoditi migracija u značajnijoj mjeri.

Migracija je uvjetovana i opsegom i prirodom dodira koji je ostvaren između ambalaže i namirnice. Također, utjecaj na migraciju ima i postojanje zaštitnog, barijernog sloja između ambalaže i hrane. Ukoliko postoji barijerni sloj u sklopu ambalažnog sustava, on će najčešće ili potpuno spriječiti ili pak u nekoj mjeri usporiti migraciju kontaminanata iz ambalaže u hranu. Takvi ambalažni materijali, izrađeni od višeslojnih laminata, danas su uobičajena pojava na tržištu prehrambene ambalaže. [7]

Migraciju može potaknuti i vrsta hrane koja je pakirana u neodgovarajući ambalažni materijal. Tako, primjerice, nepremazane metalne površine mogu izazvati koroziju i otpuštanje metala u hranu kiselog karaktera. [4]

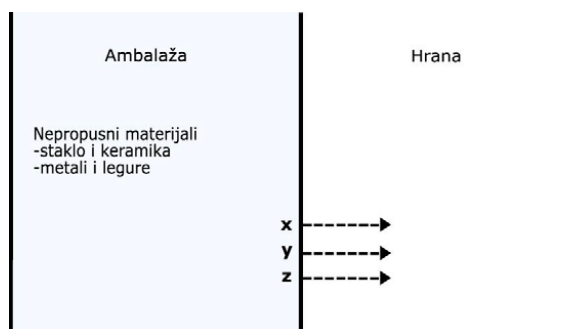
Temperatura također utječe na migraciju na način da se ona bitno pojačava s porastom topline. Na tržištu postoje namirnice u ambalaži koje se skladište, pripremaju i konzumiraju na različitim temperaturama. Tako postoje namirnice koje se u ambalaži skladište u hladnjaku, zamrzivaču, na sobnoj temperaturi, te se kuhaju ili podgrijavaju u mikrovalnim pećima. [4]

Migracija je uvjetovana i vremenom kontakta između ambalaže i namirnice. Neka ambalaža je predviđena da bude u kontaktu s namirnicom nekoliko minuta (brza hrana), sati (sendviči), dana (voće i povrće), tjedana (maslac), mjeseci ili godina (smrznuta i suha hrana). Ako dođe do produženja kontakta predviđene hrane s ambalažom može doći do nepoželjnih promjena i migracije. [6]

Na migraciju kemijske tvari iz ambalažnog materijala utječe i oblik i veličina molekule migranta. Tvari malih molekularnih masa, poput nekih hlapivih organskih spojeva, najčešće posjeduju vrlo pokretljive molekule koje imaju veliki afinitet prema masenom transferu. [4]

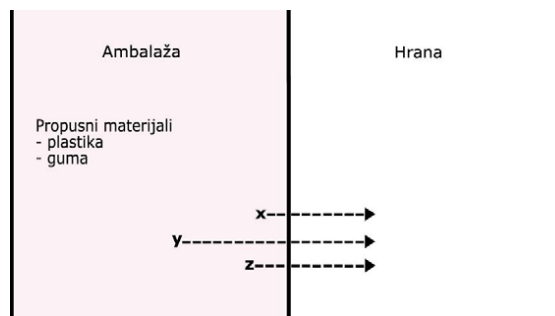
Prema L. Castleu postoje tri različite vrste ambalažnih materijala:

- *Nepropusni materijali* koji predstavljaju apsolutnu barijeru i onemogućavaju migraciju iz unutrašnjosti materijala. Moguća je jedino migracija s površine materijala koji se nalazi u neposrednom dodiru s namirnicom. Takvi su materijali obično kruti i često uključuju metal, staklo i keramiku. [7]



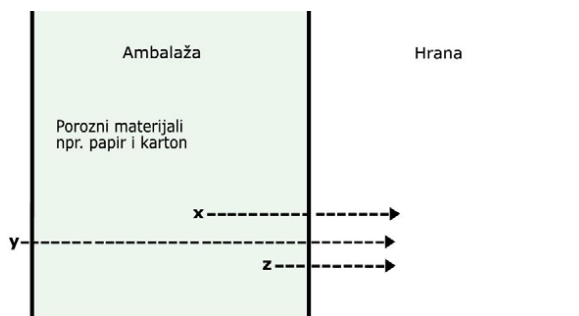
Slika 1. Prikaz migracije iz nepropusnog materijala [7]

- *Propusni materijali* kod kojih je moguća migracija iz unutrašnjosti materijala kao i s površine koja dodiruje namirnicu. U propusne materijale se ubraja plastika, guma i elastomeri. [7]



Slika 2. Prikaz migracije iz propusnog materijala [7]

- *Porozni materijali* su oni materijali koji imaju velike zračne međuprostore u svojoj strukturi što pogoduje tvarima niske molekularne mase da lako migriraju kroz takvu strukturu. Porozni materijali koji se često koriste u funkciji prehrambene ambalaže su papir i karton. [7]



Slika 3. Prikaz migracije kroz porozan materijal [7]

Može se reći da migraciju pojačava povećanje vremena kontakta, povećanje temperature kontakta, veća razina prisutnosti kemijske tvari u ambalažnom materijalu, veća dodirna površina kontakta te *agresivne* prehrambene namirnice. S druge strane, migracija opada s povećanjem molekulske mase tvari u ambalaži, ukoliko se radi o

doticaju sa suhom hranom ili pak o neizravnom doticaju, ako ambalažni materijal ima mali difuzitet, odnosno ako se radi o inernom materijalu te uz prisutnost barijernog (zaštitnog) sloja.

## 2. 3. Procjena zdravstvenih rizika

Materijali i predmeti koji dolaze u neposredan dodir s hranom spadaju u predmete opće uporabe. U Hrvatskoj postoje zakoni koji propisuju kriterije zdravstvene ispravnosti za materijale i predmete koji dolaze u kontakt s namirnicama. To su *Zakon o predmetima opće uporabe* [28] i *Zakon o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom* [29]. U sklopu tih zakona postoji i podzakonski akt pod nazivom *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* [30] koji postavlja zahtjeve na zdravstvenu ispravnost stvari u doticaju s hranom. Tako članak 6. ovog pravilnika navodi da stvari, materijali i predmeti u kontaktu s hranom ne smiju biti zastupljeni u hrani u obimu koji bi mogao naštetiti zdravlju potrošača ili izazvati nepovoljne promjene u hrani. Nepoželjne stvari iz ambalaže u kontaktu s hranom najčešće su posljedica migracije takvih materijala u namirnice. Definiran je i termin rizik kao funkcija vjerojatnosti koja predstavlja jačinu posljedice štetne stvari prisutne u hrani. [8] [30]

U sklopu Pravilnika [30] pod materijalima se smatraju: metali i njihove slitine emajl, cement, keramika i porculan, staklo, polimerni materijali (plastika, lakovi, premazi, prevlake, celuloza i elastomeri), drvo i pluto te tekstil. U sklopu istog Pravilnika pod predmetima se smatraju: posuđe, pribor, oprema i uređaji (oprema i uređaji koji su u direktnom kontaktu s vodom za piće poput cijevi, armatura i ventila), primarna i sekundarna ambalaža. [5]

U slučajevima pojave migracije potrebno je izvršiti ispitivanje moguće dugoročne izloženosti određenog migranta na zdravlje ljudi. Da bi se izvršila procjena zdravstvenih rizika, najprije se mora odrediti potencijalno štetni migrant, te zatim njegova toksikološka svojstva, i na kraju je potrebno prikupiti podatke o izloženosti ljudi tom potencijalnom migrantu. Na taj način od strane različitih internacionalnih odbora definirani su **prihvatljiv dnevni unos** (engl. ADI - Acceptable Daily Intake) ili **podnošljivi dnevni unos** (engl. TDI - Tolerable Daily Intake) za tvar koja prelazi

određeni prag toksičnosti. Prilikom procjenjivanja mogućeg štetnog utjecaja toksičnog migranta na zdravlje ljudi mora se, najprije, odrediti njegovo genotoksično djelovanje. To je djelovanje štetnih tvari na deoksiribonukleinsku kiselinu (DNK) koja je zadužena za prenošenje genetičkih promjena na potomstvo. [8]

#### 2. 4. Parametri ograničenja migranata u neposrednom kontaktu s hranom

Većinom zakonskih propisa definirana su ograničenja prema kontaminantima iz materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom. U tom smislu definirana su ograničenja najveće dozvoljene količine tvari u gotovom materijalu ili proizvodu, ograničenja u pogledu globalne migracije te ograničenja u pogledu specifične migracije. Pod pojmom **ukupne (globalne) migracije** podrazumijeva se ukupna migracija svih tvari male molekulske mase iz ambalažnog materijala u namirnicu. **Specifična migracija** je migracija jedne ili dviju komponenti iz ambalaže u upakiranu hranu. [5]

[9]

Izraz **specifični migracijski limit** (engl. Specific migration limit - SML) definiran u sklopu *Znanstvenog odbora za hranu europske komisije SCF* (engl. Scientific Committee on Food) najčešće se susreće u kontekstu ograničenja za migrante u kontaktu s hranom. Specifični migracijski limit označava količinu migranta koji *smije* prijeći iz materijala u namirnicu i izražava se u mg/kg hrane ili model otopine hrane. Rezultati štetnih utjecaja se izražavaju kao podnošljivi dnevni unos (TDI) ili prihvatljivi dnevni unos (ADI) u mg/kg tjelesne mase na dan.

Izraz količina materijala (engl. QM Maximum quantity allowed) izražava najveću moguću prihvatljivu količinu tvari u materijalu. Izražava se u mg/dm<sup>2</sup> površine koja je u kontaktu s namirnicom, a može se odnositi i na mg/kg tvari u materijalu.

Ograničenja u obliku specifične migracije zakonski su propisana za otprilike petstotinjak kontaminanta (metali, monomeri, dodatci) za razne vrste materijala. No, smatra se da postoji više od tri tisuće mogućih kontaminanata koji mogu djelovati na zdravstvenu ispravnost namirnica. Najveći dio propisanih ograničenja maksimalno dozvoljenih vrijednosti specifične migracije odnosi se na plastiku. [5]

### 3. PAPIR I KARTON

#### 3. 1. Sastav papira i kartona

Papir se sastoji od celuloznih vlaknaca, punila keljiva i dodataka. Isprepletena celulozna vlakanca daju papiru mrežastu strukturu. Mrežasta struktura papira razlikuje se obzirom na sastav vlaknaca, veze među vlakancima i svojstvima dodataka. [4]

U kategoriju papira spadaju također karton i ljepenka. Naziv karton dodjeljuje se papirima koji imaju gramaturu višu od  $250 \text{ g/m}^2$ , dok je ljepenka papir gramature od  $500 - 5000 \text{ g/m}^2$ . [10]

Vlakna u papiru osim biljnog porijekla mogu biti životinjskog, mineralnog ili sintetskog porijekla. Biljna vlakna obično se dobivaju iz drveća četinjara i lišćara, ili biljaka pamuka i lana, te jednogodišnjih biljaka poput slame. [4]

Pri izradi papira vrlo važan sastojak biljnog porijekla je celuloza. Biljno se vlakno osim celuloze sastoji od hemiceluloze, lignina, i u malim količinama postoje i eterična ulja, smole, kaučuk te katkada i mineralne tvari. Vlakna u papiru mogu biti dugačka nekoliko milimetara. Vlakna koja imaju svoje porijeklo u mekom drvu četinara su dulja i deblja od vlakna koja potječu od tvrdog drva lišćara. [11]

Vlaknate sirovine koje čine sastavni dio papira su obično: polutvorina, drvenjača, poluceluloza, tehnička celuloza i stari papir. [4]

Polutvorina čini sirovinu za izradu papira koja se prerađuje od krpa. Ovakva sirovina pri dodatku masi za izradu papira povećava čvrstoću papira. Obično se upotrebljavaju otpaci lana, pamuka, jute i lika, a ovakav papir se koristi za izradu novčanica i zemljopisnih karata. [12]

Drvenjača se dobiva razdvajanjem drveta na vlakanca uz kemijsku ili termičku predobradu. [4] Papiri koji se izrađuju uz dodatak drvenjače su obično kraćeg životnog vijeka jer u svom sastavu imaju veće ili manje količine lignina i smola. Lignin pod utjecajem svjetla lako oksidira stoga papiri koji ga sadržavaju s vremenom poprime tamniji ton i postaju krti. Za proizvodnju drvenjače mogu se koristiti smreka ili topola. [12]



Poluceluloza se proizvodi iz drveta kemijskom obradom i mehaničkim razvlaknjivanjem. Poluceluloza je po svojim vlakancima slična tehničkoj celulozi dok u svom sastavu više nalikuje drvenjači. U procesu proizvodnje poluceluloze od slame stvara se kemijska kiselina ( $\text{SiO}_2$ ) što pogoduje korištenju ove sirovine za izradu kartona i ljepenke (najčešće flutinga) koji su osobite tvrdoće, čvrstoće i žilavosti. [11]  
[12]

Tehnička celuloza se može proizvoditi iz drveta ili iz jednogodišnjih biljaka. [11] Ova celuloza može se proizvesti na dva načina kuhanjem: kiselim ili lužnatim postupkom. Kuhanjem se otapaju lignin i hemiceluloze. Vlakna se odlikuju čvrstoćom i fleksibilnošću i mogu se naknadno podvrgnuti postupku bijeljenja. [12]

Stari papir i njegovo ponovno korištenje omogućuje uštedu drveta i proizvodnju primarnih vlakana. Njegova kvaliteta je različita ovisno o upotrebi. Sa starog papira je moguće u potpunosti odstraniti tiskarsku boju i postići da se pritom ne oštete vlakna. [12]

### 3. 2. Proizvodnja papira i kartona

Proizvodnju papira dijelimo u dvije faze u kojoj se prvo od drveća, ili jednogodišnjih biljaka proizvode vlakna u tvornici celuloze te se zatim provodi proizvodnja papira na papir stroju iz dobivenih vlakana uz kemikalije i aditive. [4]

U prvoj fazi proizvodnje papira na papir stroju papirna masa se lijeva na dugo sito koje se kreće u pravcu proizvodnje papirne trake. Pri tome, dolazi do pojave da se veći broj vlakana orijentira u smjeru kretanja papirne mase na stroju. Kad je papir proizveden taj smjer ostaje kao negativna posljedica i naziva se uzdužni smjer vlakana. [11]  
Smjer vlakana suprotan uzdužnom smjeru naziva se poprečni smjer. Nejednolikost papira očituje se i kod njegove debljine jer se prilikom odvodnje kroz sito mogu isprati sitnija vlakna i punila pa će papir po izgledu biti drugačiji izgledom sa donje (sitove) i gornje (pustene) strane. Na sitovom dijelu papir stroja prvo se odvodi oko 20 % vode iz suspenzije papira. Odvodnja se pospješuje ugradnjom vakum pumpi ispod sita. Poslije odvodnje događa se ispreplatanje vlakana i stvara se papirna traka. Nakon što je papirna traka dovoljno oslobođena od vode na kraju sitovog dijela stroja,

prenosi se u preše ili mokru grupu papir stroja. Kada papirna traka izađe iz sustava preša u svom sastavu imat će 35-40% suhe tvari. [11]

Potom papirna traka izlazi iz grupe preša i odlazi u dio stroja za sušenje. U ovom dijelu stroja papirna traka ulazi sa 40% suhe tvari a izlazi sa 80% suhe tvari. Prilikom isparavanja vode u ovom dijelu papir stroja povećavaju se vodikove veze između vlakanaca pa papirna traka dobiva na čvrstoći. [11]

Na suhi papir može se djelovati tako da ga se podvrgne prolasku između metalnih valjaka glatke površine kako bi se dobili glatki papiri. Ako se želi postići veća glatkost papira papir može proći kroz sustav za satiniranje koji se zove superkalender. [11]

### 3. 3. Reciklirani papir i karton

Upotreba recikliranih vlakanaca ima značajne ekološke pogodnosti. Tako jedna tona papira proizvedena od 100% reciklirane pulpe može sačuvati oko 24 drveća. Isto tako za proizvodnju jedne tone recikliranih vlakanaca koji su podvrgnuti deinking flotaciji i izbjeljivanju može se potrošiti 60% manje energije nego za proizvodnju primarnih vlakanaca. [4]

### 3. 4. Recikliranje starog papira i kartona

Da bi se stari papir mogao reciklirati potrebno je najprije obaviti njegovo prikupljanje. Zatim se otpadni papir treba razvrstati po klasama. Kako bi se uštedjelo na transportu takav razvrstani papir se formira u bale te se zatim transportira u tvornice papira. Kad je papir transportiran do tvornice papira vrši se ulazno sortiranje koje se obično provodi u skladištu tvornice papira. [11]

U tvornici papira se zatim vrši razvlaknjivanje. Ovim postupkom izdvoje se pojedinačna vlakna. Ovaj proces se obavlja u pulperima gdje se uz pomoć vode i kemikalija pod rotacijom propelera odvajaju vlakna i sitne čestice tiskarske boje.

Sekundarnu sirovinu potrebno je očistiti od raznih nečistoća a nečistoćom se smatraju sve tvari koje nisu celulozna vlakna. One čestice koje su manje od vlakanaca mogu se ukloniti ispiranjem a one veće od vlakanaca uklanjaju se prosijavanjem. Ako su čestice

veće specifične težine od vlakana onda se mogu odstraniti centrifugalnim čišćenjem. Hidrofobne čestice se mogu odstraniti flotacijom.

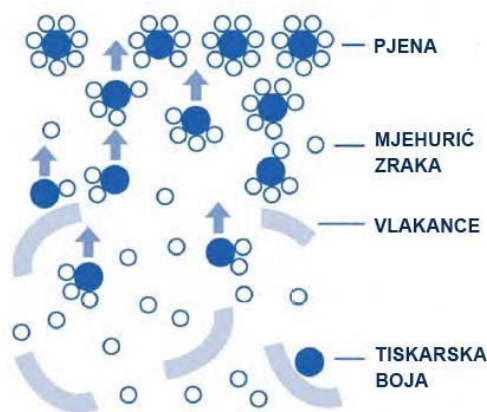
Prosijavanjem se mogu ukloniti veće nečistoće poput dijelova plastike, stakla, špage, spajalice i druge nečistoće. Ono se vrši prolaskom sirovine kroz sita.

Nečistoće kao što su smole, čestice gume, pijesak, polimerni materijali, ljepila i boje mogu se odstraniti centrifugalnim čišćenjem. Celulozna masa se giba u ciklonskim separatorima u kojima uslijed rotacije nastaju centrifugalne sile koje nose tvari veće specifične mase od vlakana prema stjenci uređaja i dovode ih u izlazni dio ciklona u kojem se sakupljaju i na taj način se odstranjuju iz suspenzije.

Frakcioniranjem je moguće odvojiti vlakna na dulja i kraća. Kod ovog procesa koriste se sita koja imaju male i uske otvore.

Ispiranje služi da se u struji vode uklone čestice boje i punila iz vlakana. Nečistoće prolaze kroz otvore određene veličine a vlakna se zadržavaju na situ. Nečistoće se otklanjaju koagulacijom uz polimere. Postupak je ekološki neučinkovit zbog upotrebe velike količine vode.

Flotacijom se uklanjaju nečistoće za izradu tiskovnih papira za novine i magazine, te za pisanje, a nešto rjeđe za ambalažu i karton. Za postupak deinking flotacije u vodenu suspenziju celuloznih vlakana dodaju se kemikalije kako bi se povećala hidrofobnost čestica i time poboljšao proces flotacije. Kemijska sredstva koja se dodaju su najčešće natrijev hidroksid, vodikov peroksid, natrijev silikat, sredstva za keliranje i površinski aktivne tvari. Flotacija se odvija u flotacijskoj ćeliji. Zrak se dovodi na dno ćelije. Pri tome nastaju zračni mjehurići koji putuju prema vrhu te dolaze u doticaj s nečistoćama koje se hvataju na mjehuriće zraka. Na vrhu ćelije se stvara pjena koja se mora uklanjati. S uklanjanjem pjene uklanjaju se hidrofobne čestice boja, tonera i manji broj vlakana. Flotacijom se uklanjaju čestice reda veličina od cca. 15 do 150 mikrometara, pri čemu se najuspješnije uklanjaju čestice veličine od 30 do 80 mikrometara. [4]



Slika 5. Prikaz deinking flotacije [27]

### 3. 5. Vrste papira koji se koriste za pakiranje namirnica

Papirni i kartonski materijali nalaze široku primjenu u prehrambenoj industriji koja ih koristi za proizvodnju sigurne i funkcionalne ambalaže za pakiranje namirnica. Papir i karton zadovoljavaju kriterije koji se od prehrambene ambalaže očekuje zbog funkcionalnosti i dobrog izgleda pa ih je moguće preraditi u raznovrsne tipove ambalažnih proizvoda na ekonomičan način. Nadalje, papiri i kartonu su pogodni za grafičko oblikovanje, i lakiranje te laminiranje s drugim materijalima. Također imaju fizikalna svojstva zbog kojih se od njih mogu dobiti fleksibilni, polukruti i kruti materijali. Papiri i kartoni se mogu koristiti u širokom rasponu temperatura od vrlo niskih (duboko zamrzavanje do vrlo visokih (temperature vrenja vode kao i temperature zagrijavanja u mikrovalnim i klasičnim pećnicama). [4]

Čisti papiri i kartoni imaju slaba barijerna svojstva što se očituje u njihovoj propusnosti na vodu, vodenu paru, vodene otopine i emulzije, organska otapala, masne sastojke, plinove poput kisika, ugljik dioksida i dušika, agresivne kemijske supstance te hlapive plinove i arome. Papiri i kartoni se mogu laminirati različitim folijama ali se ne mogu toplinski zataliti [1]. Papiri i kartoni mogu postati nepropusne barijere tako da ih se premazuje, laminira ili impregnira različitim polimernim materijalima. Ovim postupcima poboljšavaju se funkcionalna svojstva kao što su otpornost na toplinu i masnoće. Papire je moguće presvlačiti (ekstruzijsko premazivanje) polietilenom (PE),

polipropilenom (PP), ili polietilen tetraftalatom (PET) te laminirati s polimernim filmovima ili aluminijskom folijom, ili tretirati voskom, silikonima i fluorouglicima.

[1]

Papiri koji nisu dodatno oplemenjeni ne koriste se za čuvanje hrane kroz duži period jer posjeduju loša barijerna svojstva. Papirna ambalaža u direktnom kontaktu s hranom mora se oplemeniti raznim premazima, impregnirati voskovima, smolama ili lakovima ili se laminirati nekim drugim materijalom zbog boljih zaštitnih i funkcionalnih svojstava. [13]

Tokom 2000. godine, unutar zemlja članica EU, primarna ambalaža od papira i kartona koja nije dodatno oplemenjena premazima ili impregnirana nekim zaštitnim, barijernim slojem, sačinjavala je količinu manju od 3.5% ukupne direktne primarne prehrambene ambalaže. [31] Uspoređujući ovu informaciju od 3.5% koja se odnosi na papirnu ambalažu (manje od 0.9% papira po osobi na godinu) sa direktnom prehrambenom ambalažom izrađenom od polimera (plastike) koja obuhvaća 70% ukupne direktne prehrambene ambalaže, papirna ambalaža zbog male zastupljenosti ne predstavlja veliki rizik za potrošače. [31]

Papirna i kartonska ambalaža u prehrambenoj industriji najčešće se koristi za neposredan kontakt sa suhom hranom (oko 50%) te sa hranom koja se prije korištenja guli, ljušti ili pere (oko 30%). Preostalih 20% prehrambene papirne ambalaže se upotrebljava za kontakt s vlažnim i/ili masnim namirnicama. [31]

Nepremazani i neoplemenjeni papiri i kartoni se ne koriste kao ambalaža za namirnice koje posjeduju značajan sadržaj vlage jer bi se takva ambalaža brzo dezintegrirala pod utjecajem vlage. Za pakiranje takvih proizvoda koriste se papirni i kartonski laminati kod kojih se kontakt namirnice i ambalaže ostvaruje preko polimernog sloja koji ima dobra barijerna svojstva. Godine 2003. unutar zemalja članica EU postotak ambalaže od papirnih i kartonskih laminata iznosio je oko 17% sveukupne direktne ambalaže (oko 4.4% kg hrane po osobi na godinu). Procjenjuje se da 70-80% ukupne laminirane ambalaže od papira i kartona u izravnom dodiru s namirnicama čine kartoni za pakiranje pića (primjer je kartonska ambalaža za pakiranje mlijeka i sokova). Približno 75% takve ambalaže sadržava aluminijsku foliju kao barijerni sloj u laminiranoj strukturi koja

onemogućuje migraciju tvari iz papira i kartona. Ako se izostavi papirna ambalaža koja posjeduje aluminijski sloj, ostatak ambalaže s polimernim premazom koja se koristi direktno za pakiranje tekućina i pića sačinjava 7.6% (ekvivalentno 1.93% kg po osobi na godinu). [31]

Češće korištene gramature papira i kartona za ambalažu navedene su u tablici 1.

Tablica 1. Gramatura papira i kartona za ambalažu [1]

<b>PAPIR/KARTON</b>	<b>GRAMATURA (g/m<sup>2</sup>)</b>
Pergamin - satinirani, jednoslojni, navošten	32
Pergamin - satinirani, izbjeljen, dvostrano navošten	40
Pergament	43-47
Pergament - oplemenjeni	57-90
Natron - papir	75-90
Papir za pakiranje	120
Papir za pakiranje strojno gladak	180
Sivi karton - glatki	300
Karton - strojni, drvenasti	500-550
Bezdrveni karton - kaširan zamjenom pergamenta s umetkom alufolije	525
Karton od slame	700
Ljepenka - strojna, drvenasta	550 -1000
Valovita ljepenka (sedmeroslojna)	1450 - 2790

Češće korištenih papiri u ambalaži od primarnih vlaknaca navedeni su u tablici 2.

Tablica 2. Vrste papira koji se koristi za ambalažu [1]

OSNOVNI MATERIJAL	OSNOVNA SIROVINA	MASA (kg/1000 m <sup>2</sup> )	RASTEZNA ČVRSTOĆA (kg/m)	SVOJSTVA I PRIMJENA
Natron papir <i>Kraft paper</i>	Sulfatna pulpa iz mekog drva	70-300	250-1150	Čvrst papir, izbijeljen za pakiranje hrane, obojen ili neobojen. Za izradu vrećica.
Sulfitni papir <i>Sulfites paper</i>	Najčešće izbijeljen, dobiven iz smjese mekog i tvrdog drva	35-300	Izrazito raznolika	Čisti, svijetli papiri za izradu vrećica, koverti, voštanog papira, etiketa, za laminaciju itd.
Papir otporan na masnoće <i>Greased proof papers</i>	Dobro izmiješana pulpa	70-150	180-450	Za masnu hranu
Poluprozirni papir <i>Glassine papers</i>	Dobro izmiješana pulpa uz super kalandriranje	40-150	140-535	Otporan na ulja i masti, koristi se kao barijera za mirise. Izrada vrećica, kutija i sl. za masnu hranu.
Biljni pergament papir <i>Vegetable parchment</i>	Obrada nekeljenog papira s konc. sumpornom kiselinom	12-75	215-1450	Netoksičan, visoke čvrstoće u morkom stanju, otporan na masnoće. Za pakiranje hrane s velikim udjelom vlage i masnoća.
Svilasti papir <i>Tissue papers</i>	Lagani papir iz različite vrste pulpe	20-50	Niska	Meki omotni papir

### 3. 6. Papir i karton za prehrambenu ambalažu koji sadrži reciklirana vlaknaca

Uspješnost recikliranja papira i kartona značajno ovisi o kvaliteti sirovine starog papira. Načini prikupljanja starog papira razlikuju se od zemlje i izvora prikupljanja. S obzirom na ovu činjenicu, CEPI je uveo jedinstveni sustav klasificiranja standardnih klasa starog

papira i kartona [54] i izdao *Smjernice za odgovorno prikupljanje starog papira i kartona iz pouzdanih izvora (Guidelines for Responsible Sourcing and Supply of Recovered Paper*, [32]). Dokument definira korake koji se moraju poduzeti kod prikupljanja starog papira. Istodobno dokument definira dodatne zahtjeve koji moraju biti ispunjeni od strane proizvođača papira ako se stari papir i karton upotrebljava za proizvodnju prehrambene ambalaže.

Prema smjernicama Vijeća Europe (Council of Europe - [33]), kod proizvodnje papirne i kartonske ambalaže strogo se zabranjuje korištenje navedenih vrsta otpadnog papira i kartona:

- Kontaminirani otpadni papir i karton iz bolnica,
- Otpadni papir i karton koji je prilikom odlaganja bio u doticaju s ostalim otpadom a kasnije se od njega odvojio,
- Korištene prljave vrećice u koje se pakirala hrana ili kemikalije,
- Papiri koji su poslužili za pokrivanje podova, namještaja i ostalih površina prilikom ličenja ili lakiranja,
- Šarže papira koje sadržavaju uglavnom indigo papir,
- Otpadni papir iz domaćinstava koji sadrži rabljeni higijenski papir, kao što su papirnati ručnici ili papirne maramice za osobnu higijenu,
- Stari arhivi iz knjižnica ukoliko se u njima nalazi papir koji može sadržavati poliklorirane bifenile (PCB). [32][33]

Ako se za proizvodnju prehrambene ambalaže koriste papiri i kartoni prikupljeni iz domaćinstava, oni se moraju podvrći dodatnoj kontroli i ako je potrebno trebaju se još i dodatno sortirati. Papire i kartone iz domaćinstava ne smije se miješati s ostalim suhim otpadom već ih se treba prikupljati zasebno. [32][33]

Važno je također da uređaji i oprema koji se rabe za razvrstavanje papira i kartona budu čisti jer se mora voditi briga o čistoći i odgovarajućim higijenskim uvjetima i



standardima koji moraju biti osigurani kod skladištenja starog papira. Provode se i primjerene mjere zaštite prikupljenog materijala od doticaja sa štetocinama. [32][33]

Ukoliko tvornica osim proizvodnje papira i kartona za prehrambenu ambalažu proizvodi i druge vrste papira i kartona, trebaju se provesti sukladne mjere da se osigura korištenje strogo definiranih vrsta starog papira i kartona kao ulazne sirovine za prehrambenu ambalažu. Isto tako, tvornice koje proizvode papir i karton koji je namijenjen da bude u kontaktu s hranom trebaju postupak proizvodnje i recikliranja provesti u skladu s dobrom proizvođačkom praksom i važećim propisima i normama. [32]

Reciklirana vlakanca najviše se iskorištavaju u proizvodnji različitih kutija i valovitih kartona koji se rabe kao direktna (primarna) ili indirektna (sekundarna) prehrambena ambalaža. [4]

Složive kartonske kutije (engl. folding box board) koriste se za pakiranje suhih i smrznutih namirnica, kozmetike, lijekova i cigareta. Obično sadrže tri do četiri sloja kartona i dolaze u gramaturama od 150 do 450 g/m<sup>2</sup>. [4] Srednji slojevi su često od drvenjače i recikliranih vlakanaca a gornji sloj je premazan mat ili sjajnim premazom.

Kromokarton (engl. white lined chipboard) je obično sastavljen od više različitih slojeva. Gornji sloj je često od bijeljene celuloze a može u svom sastavu imati i papirnu masu iz uredskih starih papira recikliranih deinking flotacijom. Gornji sloj ima sjajni pigmentni premaz koji je pogodan za grafičko oblikovanje. Između gornjeg i srednjeg sloja nalazi se podsloj koji se proizvodi iz flotacijom odbojenih vlakanaca. Srednji sloj obično sadrži reciklirana vlakanca iz miješanog starog papira, starih novina, starog valovitog kartona i ponekad drvenjače. Donji sloj je obično sačinjen od flotirane pulpe ili bijeljene celuloze. Srednji slojevi kartona se proizvode s raznolikim postotkom sekundarne sirovine te je preporučljivo izbjegavanje upotrebe kod ambalaže koja dolazi u neposredan doticaj s hranom poput čokolade i cerealija. Koristi se za različite kutije u prehrambenoj industriji a između ostalog i za luksuznu prehrambenu ambalažu jer posjeduje sjaj, bjelinu i sposobnost za tisak visoke kvalitete. Kromokarton je obično gramature od 200-400 g/m<sup>2</sup>. [4]

Ambalaža od valovitog kartona (engl. corrugated box board, container board) je sastavljena od redova ravnih i valovitih slojeva papira ili kartona. Ravni slojevi izrađuju

se od kraftlinera ili testlinera dok se za izrađivanje valovitog dijela obično koristi šrenc ili fluting. Za izrađivanje vala upotrebljavaju se čista celuloza, celuloza pomiješana s drvenjačom i sekundarnim vlakancima. Ljepila za lijepljenje valova su obično mineralnog ili biljnog porijekla a u novije vrijeme i sintetskog porijekla. Valoviti karton za prehrambenu ambalažu mora biti lijepljen škrobnim ljepilom umjesto silikatnim. [4]

Ravni karton - liner su papiri ili kartoni izrađeni od dva sloja. Gornji sloj (engl. top ply) čini pokrov, a donji sloj (engl. base ply) čini bazu kartona. Ravni karton dolazi u gramaturama od  $125-350\text{g/m}^2$ , a gornji i bazni slojevi proizvode se u omjeru 30:70 ovisno o pojedinoj gramaturi. Ravni karton može biti izrađen od recikliranih i primarnih vlakanaca pa se razlikuje kraftliner koji je izrađen isključivo od primarnih vlakanaca i tesliner koji je izrađen od recikliranih vlakanaca. [4]

Testliner sadržava različita reciklirana vlakanca porijeklom iz miješanog starog papira i kartona. Razlikuju se tri vrste testlinera - TL1, TL2 i TL3. Svaka vrsta sadrži različitu kvalitetu recikliranih vlakanaca. TL1 i TL2 u svom sastavu imaju veliki postotak dugih recikliranih vlakanaca. TL3 sadrži kratka vlakanca niske kvalitete. Smeđi testliner se proizvodi od nebijeljenih vlakanaca. Bijeli testliner u gornjem sloju sadrži bijeljena vlakanca sa punilima dok donji sloj sadrži nebijeljena vlakanca i škart iz papirne industrije. Premazani bijeli testliner sadrži premaz koji pogoduje složenom grafičkom oblikovanju. [4]

Fluting se koristi u proizvodnji valovitog kartona za izradu vala. Dolazi na tržište u dvije klase. Prva se sastoji od nebijeljenih papira bjelogoričnog drveća i koristi 60% primarnih vlakanaca i naziva se fluting od poluceluloze. Druga klasa flutinga proizvodi se od 100 % recikliranih vlaknaca i naziva se reciklirani fluting. Fluting se obično proizvodi u gramaturama od 112 do  $180\text{ g/m}^2$ .

Šrenc se koristi za izrađivanje valovitog kartona. Može se koristiti za izradu vala ili za ravni sloj. Obično se proizvodi u gramaturama od 90 do  $230\text{ g/m}^2$ . Šrenc ima loša mehanička svojstva pa mu se često dodaje sulfatna celuloza radi poboljšanja tih svojstava. Šrenc u svom sastavu sadrži reciklirana vlakanca iz nesortiranog starog papira kao što su tiskovni papiri, sivi karton i kartonski omoti.

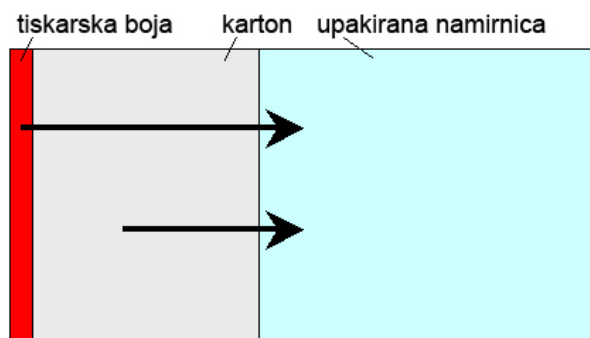
#### **4. PREGLED INCIDENATA MIGRACIJE ŠTETNIH TVARI IZ RECIKLIRANOG PAPIRA I KARTONA U NAMIRNICE**

##### **4. 1. Koncepti migracije**

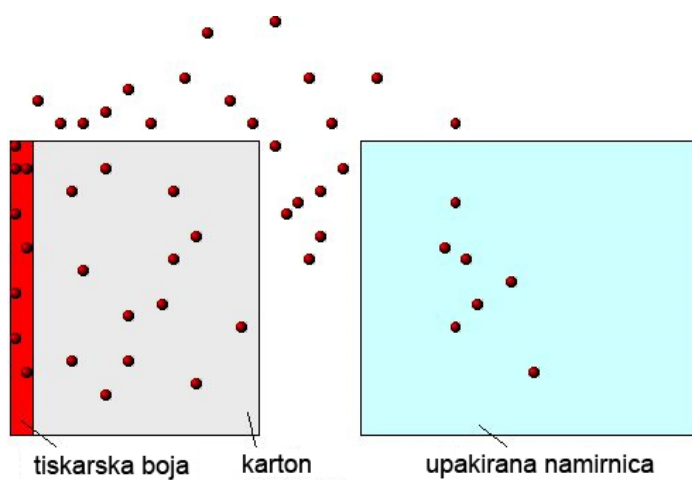
Papri i karton imaju šuplju mrežastu strukturu kroz koje lako prolaze plinovi i tekućine. Volumen porozne strukture razlikuje se ovisno o vrsti papira. Plinovi češće prolaze kroz velike pore u papiru a tekućine kroz male kapilare na površini.

Mehanizmi migracije štetnih tvari iz papira i kartona još uvijek nisu dovoljno istraženi pa stručnjaci ne mogu u potpunosti znati na koji način komponente iz papira migriraju u namirnicu. Ispitivanjem sorpcije (tj. negativne migracije) tvari iz namirnice u papir utvrđeno je da papir zbog svoje nehomogene strukture ima tzv. defektne zone. Vlakanca su hidrofilnog karaktera pa papir posjeduje afinitet prema močenju. Kod nekelnog papira mehanizam migracije je više ekstrakcijski proces gdje voda ili vlaga iz hrane penetrira u papir, odakle ekstrahira komponente iz papira i difuzijom ih prenosi na hranu. Keljenjem se smanjuje upojnost papira na vodu i vodene otopine, a time i mogućnost ovakve negativne migracije. [4]

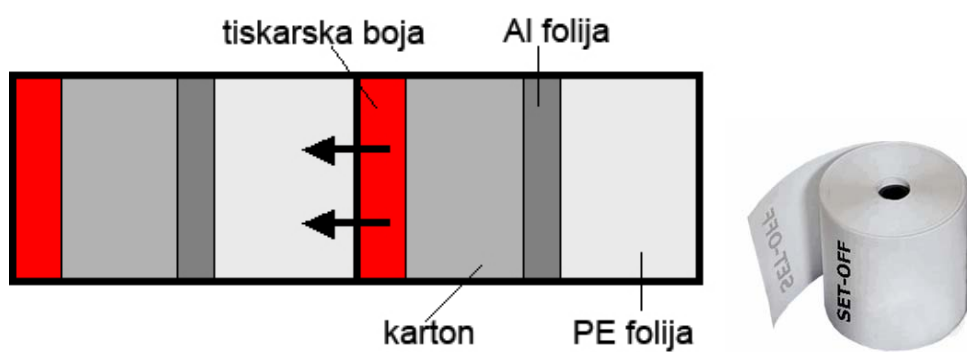
Postoji također mogućnost migracije komponenti tiskarskih boja s grafički oblikovane ambalaže. Može se dogoditi migracija penetracijom gdje difuzijom migrant tiskarske boje prolazi od otiska kroz ambalažni materijal do namirnice. Moguća je migracija putem zraka ili isparavanjem gdje migranti iz tiskarskih boja isparavaju ili hlapu prolazeći kroz materijal te se distribuiraju putem zraka u namirnicu. Na taj način migriraju hlapiva organska otapala, mineralna ulja te fotoinicijatori UV sušećih boja. Kod migracije preslikavanjem ili refleksijom (engl. set-off migration) tiskarske boje se mogu preslikati s otisnute vanjske strane ambalaže na njezin unutrašnji neotisnuti dio. Može se dogoditi da prilikom skladištenja ambalaže u role ili otiskivanja na arke dođe do dodira između prednje i stražnje strane ambalaže. Prenesena tiskarska boja s unutrašnje strane tada dolazi u izravan dodir sa hranom. Vrlo često se na takav način prenesu neobojene tvari kao što su fotoinicijatori UV sušećih boja kao ITX ili benzofenon. Slike 6, 7 i 8 prikazuju ove pojave. [4] [14]



Slika 6. Migracija penetracijom tiskarske boje u namirnicu [14]



Slika 7. Migracija tiskarske boje putem zraka (isparavanjem) [14]



Slika 8. Migracija preslikavanjem / refleksijom tiskarske boje  
(engl. set-off migration) [14]

#### 4. 2. Migracijski testovi

Utvrđivanje količine tvari koja može migrirati iz pakiranja u namirnicu mjeri se migracijskim testovima. Moguće je odrediti ukupnu (kvalitativnu) ili specifičnu (kvantitativnu) migraciju. Migracijski testovi slijede standardne procedure i putem njih se utvrđuje da li su supstance koje migriraju u ograničenjima određenih specifičnih migracijskih limita. Iz praktičnih razloga prilikom ispitivanja migracije, umjesto prave hrane, koriste se standardizirane model otopine hrane (engl. food stimulants). Tako se u svrhu testiranja koriste četiri osnovne vrste model otopina hrane, koje simuliraju vodenu, kiselu, alkoholnu ili masnu hranu, a odabiru se ovisno o tome koja komponenta prevladava u namirnici. [31]

Migracijski test provodi se tako da se ispitivani uzorak ambalaže dovede jednom svojom stranom u doticaj s model otopinom hrane. Ispitivanje se provodi pri točno definiranim temperaturnim uvjetima i vremenu trajanja koji se odabiru ovisno o krajnjoj uporabi ambalažnog materijala. Po završetku migracijskog testa, model otopina hrane upućuje se na analizu ili se još dodatno ekstrahira u određenom otapalu te se potom iz dobivenog ekstrakta odgovarajućom analitičkom metodom utvrđuju pojedini migranti. [4]

#### 4. 3. Incidenti migracije

Istraživanja zdravstvene ispravnosti polimerne prehrambene ambalaže detaljno su provedena kroz zadnjih nekoliko desetljeća što se očituje u dobro definiranoj europskoj legislativi, dok su ispitivanja zdravstvene ispravnosti papirne i kartonske ambalaže namijenjene kontaktu s hranom provedena tek nešto više od zadnjih petnaestak godina što je urodilo manje definiranom legislativom. Ispitivanja dosad provedena koja su identificirala toksične migrante iz papirne i kartonske ambalaže dovela su do važnih saznanja za industriju, legislativu i buduća istraživanja.

*Agencija za standarde hrane* iz Velike Britanije provela je od listopada 1999 do kolovoza 2004 znanstveni projekt *Migracija iz recikliranog papira i kartona u suhu hranu*. Cilj projekta bio je istražiti migraciju iz ambalaže proizvedene iz recikliranog papira i kartona u suhe namirnice, utvrditi toksične supstance i definirati smjernice za papirnu i prehrambenu industriju. [15]

U projektu su se identificirali migranti u recikliranom papiru i kartonu i u starom papiru koji je korišten kao sirovina. Rezultati su pokazali vrlo brzo odvijanje migracije i u velikim količinama. Brzina migracije se razlikovala ovisno o vrsti papira i kartona i molekularnoj veličini i hlapivosti toksičnih tvari. Migracija u hranu bila je nešto manja nego u model otopinu hrane (simulant). [15]

Važna saznanja i rezultati studije pokazali su da aluminij i polietilen tetraftalat (PET) imaju dostatna barijerna svojstva za ispitivane reciklirane papire i kartone. Polietilen (PE) je usporavao migraciju ali se nije pokazao kao potpuna barijera na migraciju. Zaključilo se da do zaustavljanja ili djelomičnog smanjenja migracije dolazi ako se na papir ili karton postavi prikladni barijerni sloj poput laminiranog plastičnog filma. [15]

Istraživanje je dokazalo postojanje migracije kada je papir ili karton u kontaktu sa hranom u prahu i suhom hranom. Kako bi se što bolje kontrolirala migracija, na temelju rezultata istraživanja donesene su slijedeće smjernice:

- Upotrebom barijernog premaza migracija se može spriječiti ili umanjiti
- Recikliranu papirnu ambalažu potrebno je koristiti samo za indirektni kontakt s namirnicom ili za pakovine koje se čuvaju na niskim temperaturama
- Kontrolom izvora starog papira, sortiranjem, čišćenjem i ispitivanjem šarži moguće je potencijalne migrante u recikliranoj ambalaži zadržavati u dozvoljenim granicama [15]

Kako bi se razvile nove procedure ispitivanja zdravstvene ispravnosti za reciklirani papir i karton u kontaktu s hranom proveo se projekt koji je trajao od 2001 do 2005 pod nazivom Biosafepaper - primjena bioloških testova u svrhu procjene sigurnosti papira i kartona koji dolazi u kontakt s hranom. (Biosafepaper 2006)

Iako postoje standardni migracijski testovi, reciklirani papir i karton imaju nedovoljno definiranu kemijsku kompoziciju pa to otežava procjenu zdravstvene ispravnosti takve ambalaže u kontaktu s hranom. Unutar projekta Biosafepaper ponuđen je alat za procjenu zdravstvene ispravnosti papira i kartona u kontaktu s hranom koji se može koristiti unutar već definirane europske legislative.

U Velikoj Britaniji, u razdoblju od 1993 od 2000 godine, provedeno je nekoliko serija istraživanja potencijalno toksičnih migranata prisutnih u recikliranom papiru i kartonu, [17]. Istraživanjem se utvrdila prisutnost formaldehida, fluorescentnih optičkih bjelila, ftalata, diisopropilnaftalena (DIPN) u recikliranom papiru i kartonu.

Početkom 2011. godine u recikliranom papiru i kartonu identificirani su novi toksični spojevi-mineralna ulja. To su smjese ugljikovodika čija je toksikologija još uvijek nepoznata, pa mjerodavne institucije nemaju jasna stajališta niti preporuke za potrošače. Ipak, njemački savezni institut za procjenu rizika [51] upozorava da pojedini aromatski ugljikovodici detektirani u recikliranoj papirnoj prehrambenoj ambalaži mogu biti kancerogeni. Mineralna ulja potječu iz tiskarskih boja zaostalih u recikliranom papiru. Kartonska ambalaža, koja se proizvodi iz recikliranog papira, poput starih novina, časopisa, sadrži boje kojima je vezivo na bazi mineralnih ulja (roto boje), pa ona s vremenom migriraju i zagađuju prehrambeni sadržaj. [18]

#### 4. 4. Primjena funkcionalnih barijera

Pod funkcionalnom barijerom podrazumijevamo materijale koji djeluju nepropusno prema potencijalnim migrantima iz ambalažnog materijala ili pak otiska apliciranog s vanjske strane ambalaže.

Pojam funkcionalne barijere definiran je Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [30], pri čemu se pod funkcionalnom barijerom smatra barijera koja se sastoji od jednog ili više slojeva materijala koji dolaze u doticaj s hranom, a kojom se osigurava da gotov materijal ili predmet ne prenosi na hranu tvari u količinama koje mogu ugroziti zdravlje ljudi ili izazvati neprihvatljive promjene u sastavu hrane ili njenim organoleptičkim svojstvima. Pravilnikom je također definirano da se pod plastičnom funkcionalnom barijerom smatra barijera koja se sastoji od jednog ili više slojeva plastike koja osigurava da gotovi materijali i predmeti odgovaraju u pogledu zdravstvene ispravnosti zahtjevima navedenog Pravilnika.

No, činjenica da većina plastičnih filmova nije propusna na vodu i ostale tekućine ne znači da su ti materijali istovremeno i dobre barijere prema štetnim migrantima. Većina migranata zbog svoje kemijske konstitucije pokazuje veliki afinitet prema hrani koja u

svom sastavu sadrži masti. Stoga vrlo često većina migranta prodire kroz plastične filmove (folije) u masnu hranu. Posebno loša barijerna svojstva posjeduju polistiren (PS), polietilen (PE) i polipropilen (PP). Za njih se može reći da privlače („upijaju“) migrante i ispuštaju ih u hranu kroz ambalažu. Poseban problem predstavlja i već spomenuta migracija preslikavanjem koja se javlja pri tisku prehrambene ambalaže. Do te pojave može doći na izlagaćem stolu na kojem je kup svježe otisnutih araka ili u namotanoj otisnutoj roli kada se boja preslikava s gornje na unutarnju stranicu s kojom je u dodiru, a kasnije će ta unutarnja stranica biti u izravnom kontaktu s hranom. (slika 8.) Tokom skladištenja također može doći do migracije, gdje migranti prodiru do unutrašnje strane otisnute ambalaže i spremni su, kasnije, prodrijeti u hranu. Aluminijska folija deblja od 9 mikrona smatra se funkcionalnom barijerom jer je nepropusna na organske migrante i vodu. Metalizirane podloge (engl.vapour metallisation) ne predstavljaju funkcionalne barijere. Staklene boce posjeduju izvrsna barijerna svojstva neovisno o svojoj debljini. PET ambalaža posjeduje vrlo dobra barijerna svojstva što se objašnjava njihovom kemijskom prirodom i strukturom. [19]

Funkcionalne barijere, dakle, sastoje se od jednog ili više slojeva koji će u određenim uvjetima tijekom svoj uporabnog ciklusa:

- smanjiti količinu poznatih (toksikološki procijenjenih) migranata ispod njihovog dopuštenog specifičnog migracijskog limita (SML) ili
- smanjiti migraciju toksikološkini procijenjenih tvari u hranu ili model otopinu hrane na minimalnu, neprimjetnu razinu. [20]

Koncept funkcionalne barijere premda je prvotno bio povezan sa recikliranom plastikom kao ambalažnim materijalom danas ima svoju primjenu na široki spektar višeslojne ambalaže. Ako su zadovoljena dva navedena uvjeta višeslojna ambalaža u izravnom dodiru s namirnicom može se smatrati funkcionalnom barijerom. [20]

Mogućnost sloja u sklopu višeslojne ambalaže da predstavlja funkcionalnu barijeru ovisi o tehnološkim parametrima ambalažnog sistema. Kemijska migracija je difuzijski proces koji je kontroliran kinetičkim i termodinamičkim procesima i može se izvesti iz Fickova zakona. [20] Prijenos plinovitih tvari kroz ambalažu provodi se molekulskom



difuzijom te se u izotropnim sustavima kod konstantnog tlaka i temperature pokorava Fickovim zakonima. [1]

Prvi Fickov zakon izražava količinu tvari ( $\text{cm}^3$ , mol, gram) kako difundira u jedinici vremena kroz jediničnu površinu i direktno je proporcionalna gradijentu koncentracije ( $c$ ). Također je obrnuto proporcionalna debljini djelomično propusnog ambalažnog materijala ( $X$ ). Ovaj zakon izražava se jednadžbom 1 gdje je  $D$  koeficijent difuzije čija vrijednost ovisi o prirodi djelomično propusnog ambalažnog materijala, vrsti difundirajuće plinovite tvari i temperaturi:

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

gdje je:

$J$  = količina tvari koja difundira u jedinici vremena kroz jediničnu površinu (obično  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ )

$D$  = koeficijent difuzije (obično  $\text{m}^2/\text{s}$ )

$c$  = gradijent koncentracije (obično  $\text{mol}/\text{m}^3$ )

$X$  = debljina djelomično propusnog ambalažnog materijala (obično  $\text{m}$ )

Na osnovi ove jednadžbe moguće je izračunati koncentraciju difundirajuće komponente ( $c$ ) u bilo kojoj točki po  $X$  parcijalno propusnog ambalažnog materijala u zadanom vremenu. Tvrdnja vrijedi ako se u sustavu ne odvijaju kemijske reakcije osim difuzije plinova kroz ambalažni materijal. [1]

Nadalje prema Fickovom zakonu može se izračunati promjena koncentracije difundirajuće komponente ili koncentraciju te komponente u zatvorenoj ambalaži u funkciji vremena. Tako se može izračunati količina plinovite tvari ( $Q$ ) koja difundira kroz membranu debljine  $X$  u vremenu  $t$  prema jednadžbi 2:

$$Q = D \cdot A \cdot t \cdot \frac{c_1 - c_2}{X} \quad (2)$$

gdje je:

$Q$  = količina plinovite komponente (obično  $\text{mL}$  ili  $\text{cm}^3$ )

$D$  = koeficijent difuzije (obično  $\text{m}^2/\text{s}$ )

$A$  = površina ambalažnog materijala (obično  $\text{m}^2$ )

$t$  = jedinica vremena (obično  $\text{s}$ )

$X$  = debljina djelomično propusnog ambalažnog materijala (obično  $\text{m}$ , često  $\mu\text{m}$ )

$c$  = gradijent koncentracije (obično  $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Učinkovitost sloja neke ambalaže da djeluje kao funkcionalna barijera prema migraciji ovisna je o tipu materijala. Migracija je ovisna o difuziji migranta u materijal i mogućnosti odvajanja migranta između materijala i namirnice. Različiti materijali imaju različite koeficijente difuzije. Afinitet nekog migranta prema nekom materijalu se razlikuje od materijala do materijala (ovisno o topivosti u namirnici). [20]

Općenito za svaki materijal ako mu se poveća debljina, povećavaju mu se i barijerna svojstva. Tako se pokazalo da migracija benzofenona kroz polipropilen (PP) ovisi o debljini. [20]

Također migracija ovisi o molekularnoj masi, jer je molekularna masa uvjetovana veličinom molekule. Tvari male molekularne mase će brže difundirati kroz materijal.

Nakupine velike koncentracije migranata oko barijernog sloja otvaraju mogućnost prekoračenja specifičnog migracijskog limita koji je propisan zakonom. Ako postoji velika difuzija migranata u sloj ambalaže koji nije u direktnom kontaktu s hranom veći je potencijal da će ti migranti prijeći u sloj ambalaže koji je u kontaktu s hranom. [20]

Produženje vremena između proizvodnje prehrambene ambalaže i punjenja dotične ambalaže namirnicom povećava mogućnost kontaminacije sloja ambalaže u dodiru s hranom. Također migracija će biti neznatna ako tvari pokazuju jaki afinitet prema ambalažnom materijalu i slabo su topive u namirnicama. Ako hrana reagira s ambalažnim materijalom onda su barijerna svojstva ambalaže umanjena i pospješuje se migracija. Migracija je također uvjetovana temperaturom kontakta ambalaže i namirnice. Temperatura igra ulogu kod punjenja ambalaže hranom kao i za čitavo vrijeme skladištenja namirnice [20]

## 5. ZAKONSKI PROPISI

### 5. 1. Uredba EZ br. 1935/2004 o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom

U listopadu 2004 donesena je uredba EZ br. 1935/2004 koja se odnosi na materijale u kontaktu s hranom. Ova uredba naziva se i Krovna uredba (engl. Framework Regulation) jer se u sklopu nje primjenjuju i nacionalni zakoni za pojedine zemlje. Tako u sklopu Krovne uredbe djeluje i aktualni hrvatski propis - *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* [30].

Krovna uredba EZ br. 1935/2004 u 1. članku definira materijale i predmete koji dolaze u kontakt s hranom. Takvi materijali su posuđe i kuhinjski pribor, prehrambena ambalaža u primjeni i drugi materijali. [34]

Krovna uredba EZ br. 1935/2004 u 3. članku navodi kako svi predmeti i materijali u kontaktu s hranom trebaju biti proizvedeni prema načelima dobre proizvođačke prakse. Ambalažni materijali i predmeti ne smiju otpuštati tvari u namirnice koje bi naštetile zdravlju ljudi, promijenile organoleptička svojstva namirnica ili načinile neželjene promjene u sastavu namirnica. [34]

Značajno je spomenuti i da krovna uredba EZ br. 1935/2004 u 15. članku definira važnost označavanja proizvoda kako bi se osigurala transparentnost. Važno je naznačiti proizvođača koji stavlja određenu namirnicu na tržište. Potrebno je također na prikladne materijale i predmete staviti simbol koji je definiran ovim člankom za materijale koji dolaze u kontakt s hranom. [34]



Slika 9. Simbol kojim se naznačuju materijali i predmeti predviđeni za dodir s hranom (EZ br. 1935/2004)

Krovna uredba EZ br. 1935/2004 također sadrži listu materijala za koje postoje definirane specifične mjere. Među materijalima koji zahtijevaju specifične odredbe

nalaze se aktivni i inteligentni materijali i predmeti, adhezivi, keramika, pluto, guma, staklo, ionsko izmjenjivačke smole, metali i legure, papiri i kartoni, plastika, tiskarske boje, regenerirana celuloza, silikoni, tekstil, lakovi i prevlake, te voskovi i drvo. Međutim, iako je uredbom predloženo kreiranje specifičnih direktiva za navedene materijale, ipak navedene direktive za sve materijale još uvijek nisu donesene. Do sad su specifične direktive donesene jedino za plastične (polimerne) materijale i predmete [35], recikliranu plastiku [36], keramiku [37], [38], [39], aktivne i inteligentne materijale i predmete [40], gumu [41] te za regeneriranu celuloznu foliju [42] [39]. Specifičnim direktivama obično se propisuju tvari odobrene za uporabu u proizvodnji navedenih materijala i predmeta, kao što se propisuju i standardi čistoće za navedene tvari. Specifičnim odredbama definiraju se ograničenja na migraciju određenih sastojaka ili grupa sastojaka u (ili na) hranu, kao i ukupno ograničenje na migraciju sastojaka u (ili na) hranu i ostalo.

Tablica 3. Pregled europske legislative za materijale i predmete u kontaktu s hranom [4]

OBLIK LEGISLATIVE	MATERIJALI / TVARI PRIPADAJUĆI PROPISI / DIREKTIVE
<b>Opće odredbe</b> za sve materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom	Svi materijali i predмети koji dolaze u kontakt s namirnicama: <b>Krovná uredba EZ br. 1935/2004 o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom</b> ( <i>Framework regulation</i> ) <b>Uredba EZ br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom</b> ( <i>Regulation on good manufacturing practice - GMP</i> )
<b>Specifične odredbe</b> za određene grupe materijala i predmeta	Plastični materijali: <b>Uredba EU br. 10/2011</b> , Keramika: <b>Direktiva Vijeća EEZ br. 84/500</b> , <b>Direktiva Komisije EZ br. 2005/31</b> , NN 62/13 Regenerirana celulozna folija: <b>Direktiva Komisije EC br. 2007/42</b> , NN 62/13 Aktivni i inteligentni materijali i proizvodi: <b>Uredba Komisije EZ br. 450/2009</b> Guma: <b>Direktiva Komisije EEZ br. 93/11</b>
<b>Pojedinačne odredbe</b> za pojedinačne tvari ili skupine tvari za proizvodnju materijala, predmeta ili dijelova koji dolaze u kontakt s hranom	Vinil klorid monomer: <b>Direktiva Vijeća EEZ br. 78/142</b> , <b>Direktiva Komisije EEZ br. 81/432</b> N-nitrozamin i prekursori N-nitrozamina: <b>Direktiva Komisije EEZ br. 93/11</b> Epoksi derivati: BADGE, NOGE, BFDGE: <b>Uredba Komisije EZ br. 1895/2005</b> Plastifikatori u brtvama poklopaca: <b>Direktiva Komisije EZ br. 372/2007</b> , <b>Direktiva EZ br. 597/2008</b> Reciklirana plastika (polimeri): <b>Uredba Komisije EZ br. 282/2008</b>

U grupi materijala za koje još uvijek nisu donesene specifične direktive nalazi se i papir i karton. Prema uredbi EZ br. 1935/2004 preporuča se da zemlje članice EU donesu svoje vlastite nacionalne propise u skladu s krovnom Uredbom EZ br. 1935/2004. Hrvatska ima propisane specifične odredbe za papir i karton koji dolazi u kontakt s namirnicama koje su definirane *Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* [30].

## 5. 2. Uredba EZ br. 2023/2006 o dobroj proizvođačkoj praksi za tvari u kontaktu s namirnicama

Uredbom EZ br. 2023/2006, koja je stupila na snagu u prosincu 2006, određena su pravila dobre proizvođačke prakse (engl. good manufacturing practice - GMP) za materijale i predmete u kontaktu s namirnicama. Uredba također propisuje stavke kontrole kvalitete kako bi artikli bili proizvedeni na standardiziran način prema zakonskim propisima koji neće ugroziti zdravlje ljudi, uzrokovati nepoželjne promjene u proizvodu ili promijeniti njegova organoleptička svojstva.

Uredba definira i pravila za otiskivanje tiskarskim bojama kako ne bi došlo do prijenosa tiskarske boje na stranu u kontaktu s namirnicom prodiranjem kroz substrat ili preslikavanjem boje kod skladištenja ili proizvodnje u tiskari.

Do kreiranja uredbe o dobroj proizvođačkoj praksi došlo je nakon incidenta sa ITX-om 2005 kada je migrirao fotoinicijator ITX (IsopropylThioXanton) iz tiskarske boje u unutrašnjost Tetra Pak ambalaže kroz polietilenski zaštitni film dok se otisnuti materijal skladištio namotan u roli. [4]

U Hrvatskoj je u sklopu Zakona o predmetima opće uporabe NN/RH br. 39/13 i 47/14 donesen podzakonski akt: *Pravilnik o posebnim uvjetima za proizvodnju i stavljanje na tržište predmeta opće uporabe* NN br. 82/2010. [50] U sklopu ovog zakona preuzete su odredbe Uredbe o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete u kontaktu s hranom prema uredbi EZ br. 2023/2006. [44]

## 5. 3. Hrvatski Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom.

Zakon o predmetima opće uporabe [28], Zakon o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom [29] i podzakonski akt *Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom* [30] reguliraju zdravstvenu ispravnost materijala u neposrednom kontaktu sa hranom. Pravilnikom su regulirane i konkretne odredbe za papir i karton u kontaktu s namirnicama.

Pravilnikom su, također, postavljeni specifični zahtjevi za papir i karton u kontaktu s hranom proizveden recikliranjem (Tablica 4).

Tablica 4. Određeni zahtjevi na papir i karton za hranu proizveden recikliranjem

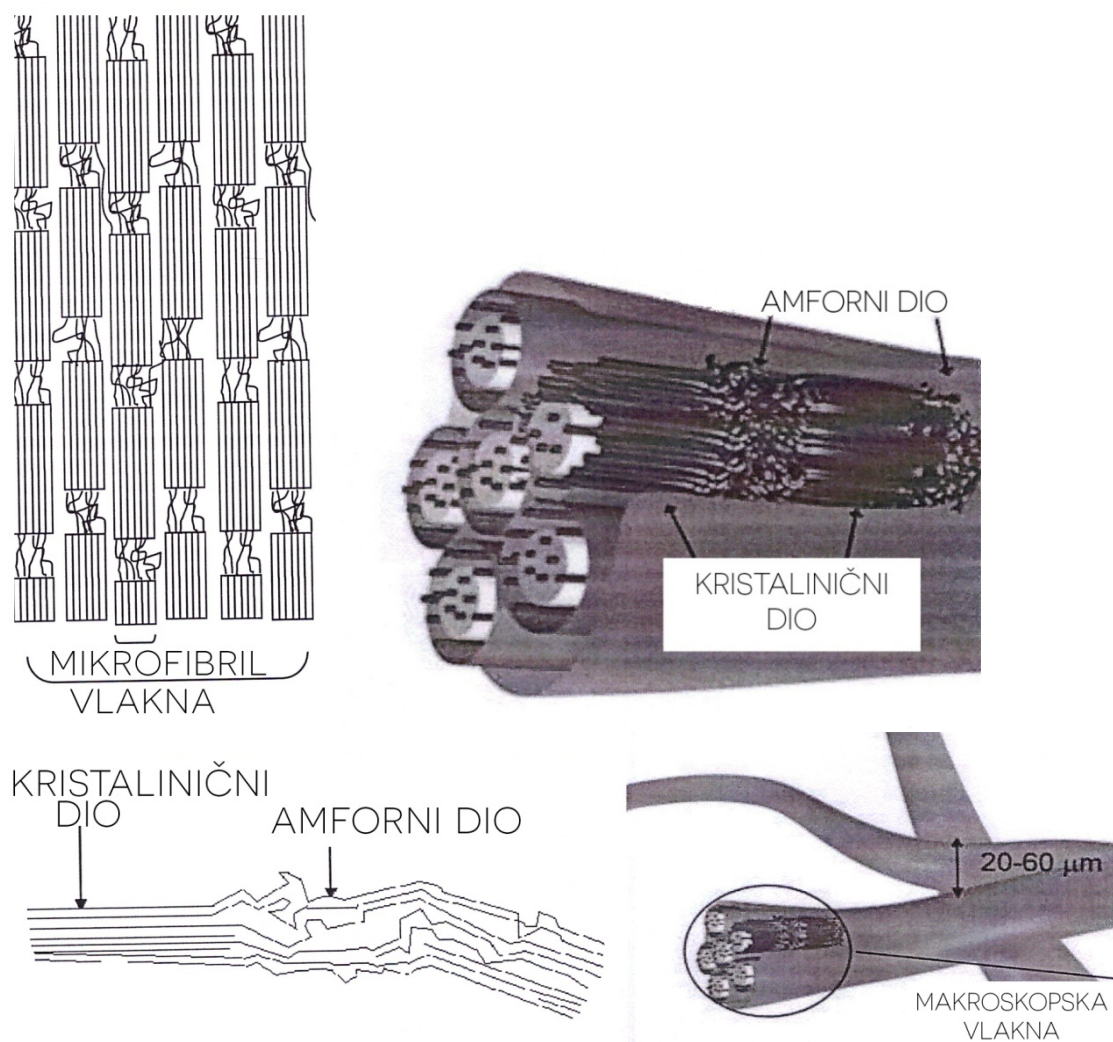
<b>TVAR:</b>	<b>ZAHTJEVI ZA HRANU TIPA I I II UKOLIKO NIJE DRUGAČIJE SPECIFICIRANO</b>
<b>Michlerovketon 4,4-di (dimetilamino) benzofenon</b>	Migracija ove hrane mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije u hrani je 0.01 mg/kg hrane). Ispitivanja su potrebna samo u hrani tipa I.
<b>4,4di (dietilamino) benzofenon (DEAB)</b>	Migracija ove tvari mora biti manja od granice detekcije (granica detekcije u hrani je 0.01 mg/kg hrane). Ispitivanja su potrebna samo u hrani tipa I.
<b>Diizopropilnaftaleni (DIPN)</b>	Nivoi u papiru i kartonu moraju biti niski, da bi se umanjila migracija u hranu.
<b>Parcijalno hidrogeniraniterfenili (HTTP)</b>	Nivoi u papiru i kartonu moraju biti niski, da bi se umanjila migracija u hranu.
<b>Ftalati</b>	Prema odredbama priloga III. navedenog Pravilnika
<b>Otapala</b>	Hlapivost većine otapala osigurava da ona nisu prisutna u konačnom proizvodu. Ipak, proizvođač mora poduzeti korake da osigura da zaostala otapala budu reducirana na najmanju moguću mjeru u konačnom proizvodu, tako da migracija u hranu ne predstavlja zdravstveni rizik.
<b>Azo bojila</b>	Topiva azo bojila koja se mogu razgraditi do aromatskih amina, moraju biti ispod granice detekcije kada se ispituju u papiru (granica detekcije je 0,1 mg/kg papira). Ispitivanja su potrebna samo u papiru za hranu tipa I.
<b>Florescentna bijelila (FWA)</b>	Migracija ovih tvari mora biti ispod granica detekcije kada se ispituje u hrani. Ispitivanja su potrebna samo za hranu tipa I (ispitivanje se provodi sukladno standardu EN 648).
<b>Primarni aromatski amini (suspekti na kancerogenost)</b>	Sadržaj ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje papir (granica detekcije je 0.1 mg/kg papira). Ispitivanje je potrebno samo za hranu tipa I.
<b>Policiklični aromatski ugljikovodici (PAH)</b>	Sadržaj ovih tvari mora biti ispod granice detekcije kada se ispituje hrana (granica detekcije je 0.01 mg/kg hrane).
<b>Benzofenon</b>	Granica specifične migracije je 0.1 mg/dm <sup>2</sup> papira.

Tipovi hrane: tip I. - vodena / masna, tip II. - suha nemasna, tip III. - hrana koja se prije konzumacije ljušti, guli i pere

## 6. MIKROKRISTALINIČNA CELULOZA

### 6. 1. Značaj i funkcija mikrokristalinične celuloze

Celuloza bilnog porijekla jedan je od najraširenijih prirodnih polimera na zemlji. U biljnoj staničnoj stijenci oko 36 pojedinačnih celuloznih molekularnih lanaca spojeni su vodikovim vezama i formiraju elementarne fibrile. Ovi fibrili su zatim sastavljeni u veće mikrofibrile promjera oko 5-50 nm i dužine nekoliko mikrometara. Mikrofibrili imaju nepravilne amorfne dijelove i pravilne kristalinične dijelove i sastavljeni su od micela. U kristaliničnim dijelovima, celulozni lanci su usko povezani putem jakih i složenih intramolekularnih i međumolekularnih struktura vodikovih veza. Amorfni dijelovi su u pravilnim razmacima distribuirani kroz mikrofibrile.



Slika 9. Građa celuloze [23]



Kada se drvena vlakanca lignina i celuloze izlože čistom mehaničkom smicanju, te kombinaciji kemijskog, mehaničkog i enzimatskog djelovanja, amorfni dijelovi celuloznih mikrofibrila se selektivno hidroliziraju pod posebnim uvjetima jer se lakše obrađuju od kristaliničnih dijelova. Takvi mikrofibrili raspadaju se na kraće kristalinične dijelove sa velikim stupnjem kristaliničnosti koji se još nazivaju nanokristali (engl. nanocrystals - CNC), a u raznoj literaturi i mikrokristali (engl. microcrystals), čestice nalik na rižu (engl. whiskers), nanočestice (engl. nanoparicles), nanovlakna (engl. nanofibers), nanofibrili (engl. nanofibrils) te mikrokristalinična celuloza (engl. microcrystalline cellulose - MCC). U ovom radu koristi se izraz mikrokristalinična celuloza. [22]

U današnjem vremenu proizvodi se velika količina potrošačkih dobara što zahtijeva veliku količinu materijala i energije pa dolazi do opterećenja okoliša. Veća svijest i praksa održivog razvoja uvelike je pridonijela istraživanjima kako koristiti sirovine kojih ima više u prirodi i kako smanjiti onečišćenje okoliša. Celulozni nanomaterijali ispunjavaju ove uvijete pa se razmatraju u raznim industrijskim granama gdje bi mogli poslužiti kao zamjene za materijale iz neobnovljivih izvora. Tako se celulozni nanomaterijali pokazuju korisni u ambalažnoj industriji jer pokazuju između ostalog odlična barijerna svojstva prema kisiku. [21]

Tri vrste nanoceluloznih materijala se istražuju u posljednjih nekoliko desetljeća. Premda pojedina istraživanja izvještavaju i koriste iste nazive za sva tri tipa celuloznih materijala i ne ističu među njima razliku, ipak se tri vrste nano celuloze djelomično razlikuju prvenstveno u svojim dimenzijama (duljini i širini).

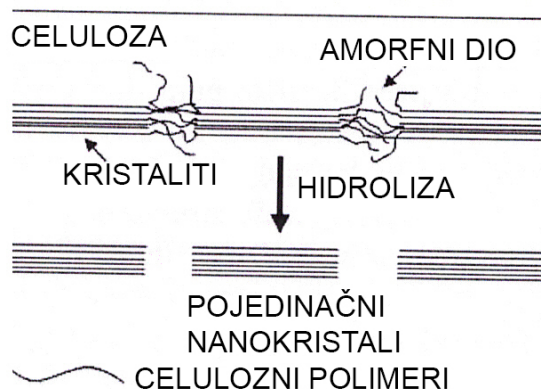
Prva od njih je **mikrofibrilirana celuloza** (engl. microfibrillated cellulose - MFC). Ona se priprema mehaničkim procesom koji uključuje vrlo jake posmične sile kako bi se dobila celulozna vlakna. Stijenka vlakna je debljine oko 1 do 5  $\mu\text{m}$  i sastavljena je od definiranih slojeva, uključujući primarni sloj i nekoliko sekundarnih slojeva. Svaki sloj ima karakteristično grupiranje fibrila. Vlakna kemijske pulpe imaju površinu koja se odlikuje specifičnom strukturom uzrokovanom naborima i mikrofibrilima vanjskog sloja stijenke. Mikrofibrili su obično 2-10  $\mu\text{m}$  debljine a dijametar im varira ovisno o porijeklu celuloze. Mikrofibrili su aglomerati elementarih fibrila i uvijek imaju dijemetre koji su višekratnici od 3.5 nm.[24]

Drugi tip nanoceluloznih materijala koji se istražuje su **celulozni nanokristali** (engl. cellulose nanocrystals CNC) ili **mikrokristalinična celuloza** (engl. microcrystalline cellulose MCC). Celulozna vlakna se pripremaju hidrolitičkom razgradnjom s kiselinom, te zatim mehaničkom razgradnjom. Celulozni nanokristali se procesom hidrolize razgrađuju na čestice nalik na rižu (engl. whiskers) Promjer tipične čestice nalik na rižu je oko 2-20 nm s dužinom oko 100-600 nm. [24]

Mikrokristalinična celuloza (MCC) u svojoj se strukturi sastoji od nakupina kristalita. MCC se proizvodi uklanjanjem dijela celuloze sa jakim mineralnom kiselinom HCl. Skupine od 250 glukočnih tvorevina čine mikrokristali veličine od 15 do 40 mikrometara. MCC se ne otapa u vodi niti razrijeđenim kiselinama. Dolazi do bubrenja ili slabe topivosti u 20% NaOH. Svoju primjenu nalazi u farmaceutskoj i papirnoj industriji.

MCC je izgledom fini, bijeli prah. Također nema okusa niti mirisa i vrlo je jednostavan za prešanje pa nalazi primjenu kao nosač lijekova. U prehrambenoj industriji nalazi primjenu kao prirodni stabilizator, modifikator viskoznosti i zamjena za određene masnoće u namirnicama.

MCC se može proizvesti hidrolitičkom razgradnjom u reaktoru. Također moguće je MCC proizvesti reaktivnom ekstruzijom pod US patentom 6 228 213. [25]



Slika 11. Shematski prikaz dijagrama hidrolize celuloze i stvaranja nanokristala [24]

Treća vrsta nanoceluloznih materijala naziva se **nano kompoziti** (engl. nanocomposites). Ovi nano kompoziti predstavljaju kombinaciju prve (MFC) i druge vrste nano materijala (CNC ili MCC) koji zajedno s polimerima i drugim materijalima tvore potencijalno korisne spojeve koji će naći svoju industrijsku primjenu u budućnosti. [24]

## **EKSPERIMENTALNI DIO**

### **7. PLAN RADA, METODE, MATERIJALI, UREĐAJI, I REZULTATI ISTRAŽIVANJA**

#### **7. 1. Plan rada i metodologija istraživanja**

Premaz sastavljen od mikrokristalinične celuloze, vode i škroba nanosio se u laboratorijskim uvjetima na papire koji posjeduju visoki sadržaj recikliranih vlakana. Premaz se nanosio na odabrane papire u dvije definirane debljine, pomoću laboratorijskog uređaja za premazivanje. Nakon sušenja premaza na zraku pri sobnoj temperaturi, papiri su klimatizirani na standardne uvjete ( $23\pm1^{\circ}\text{C}$ ,  $50\pm2\%$  relativne vlažnosti zraka) kako bi se potom odredila gramatura i debljina apliciranog premaza. Nakon toga, ispitala se propusnost premazanih papira na zrak primjenom standardnog Bendtsen testa. [53]

#### **7. 2. Korišteni materijali**

Za nanošenje premaza na osnovi mikrokristalinične celuloze odabrane su četiri reprezentativne vrste ambalažnog papira. Svi odabrani papiri sadržavali su reciklirana vlakana (većina u sto postotnom udjelu). Prije premazivanja izmjerena su osnovna svojstva odabranih recikliranih papira. Sastav i karakteristike odabranih papira prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Karakteristike korištenih ambalažnih papira

<b>VRSTA PAPIRA</b>	<b>SASTAV</b>	<b>GRAMA-TURA [g/m<sup>2</sup>]</b>	<b>DEBLJINA [μm]</b>	<b>SPECIFIČNI VOLUMEN [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>GLATKOST PO BEKK-U gornja strana papira [s]</b>
<b>ŠRENC</b>	100% reciklirani papir, nekeljeni, strojno glačan	100,9	181,4	1,8	2,98
<b>FLUTING</b>	100% reciklirani papir dodatak: škrob	119,3	189,0	1,6	1,70
<b>HZ FLUTING</b>	Poluceluloza (breza i bukva) proizvedena neutralnim sulfitnim kemijskim procesom (NSSC): 65% Reciklirana papirna pulpa: 35%	126,6	200,5	1,6	1,66
<b>TESLINER</b>	Gornji liner: 100% reciklirana pulpa Donji liner: 100% reciklirana pulpa površinski keljen, strojno glačan	176,1	275,5	1,6	1,34

#### 7.2.1. Sastav premaza

Premaz je dobiven miješanjem mikrokristalinične celuloz (MCC) sa škrobom i vodom. Mikrokristalinična celuloza nabavljena je od proizvođača JRS Pharma GmbH & Co. KG (Microcrystalline Cellulose, CAS No. 9004-34-6).

### 7.2.2. Priprema škroba

Za pripremu škroba, u laboratorijsku čašu stavljeno je 133 grama škroba u prahu te je tome dodana destilirana voda do mase od 400 grama kako bi se pripremila homogena smjesa. Laboratorijska čaša, metalna miješalica i poklopac potom su stavljeni u toplu vodenu kupku ( $\sim 96^{\circ}\text{C}$ ), a brzina miješanja bila je podešena na 250 okretaja u minuti. Nakon 30 minuta kuhanja škrob je postao potpuno pastozne konzistencije te je bio spreman za korištenje.

### 7.2.3. Priprema premaza

Premaz je pripremljen miješanjem 236,9 grama MCC, 143,8 grama škroba te 674,7 grama vode (tablica 6). Smjesa je miješana metalnom miješalicom nekoliko minuta (slika 12) kako bi se dobila homogena masa.



Slika 12. Miješanje MCC smjese

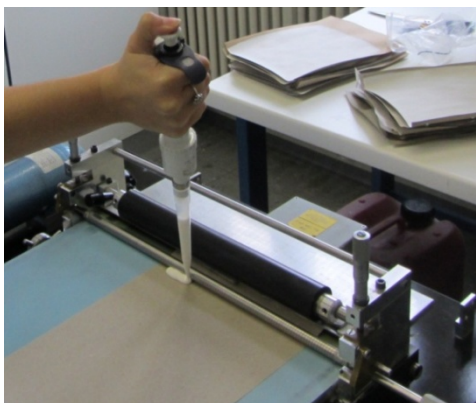


Slika 13. Gotova MCC smjesa

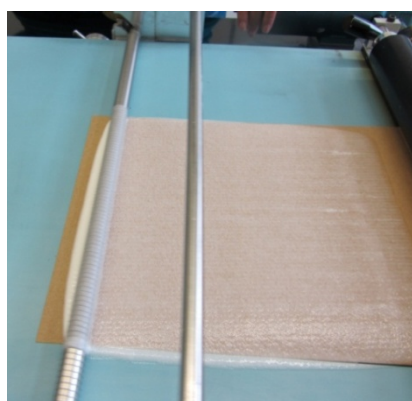
Tablica 6. Sastav premaza

SASTAVNICA	POČETNA MASA [g]	MASENI UDIO w/%	UKUPNA KOLIČINA SUHE TVARI %
MCC	239,58	22,64%	96
Škrob	143,75	13,59%	24
Voda	674,67	63,77%	-
Ukupno	1058	100,00%	-

Premazivanje je izvršeno na površini papira koristeći laboratorijski uređaj - K 30 Control Coater (RK Print - Coat Instruments). To je uređaj koji koristi štapove na koje je namotana metalna žica (engl. K bars) definirane debljine i navoja. Premazivanje je izvršeno kotrljanjem štapa s navojem u jednom smjeru.



Slika 14. Doziranje premaza pipetom



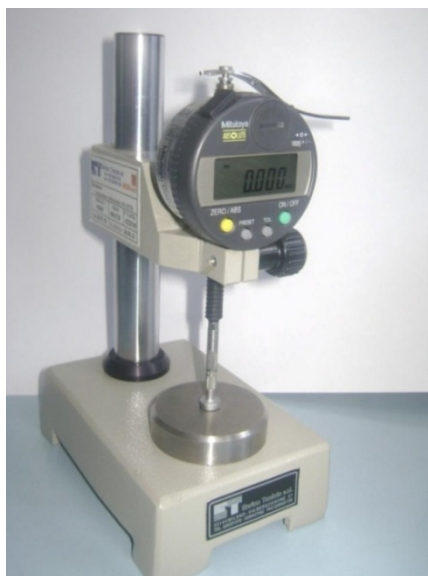
Slika 15. Premazivanje metalnim štapom

Za premazivanje korišteni su štapovi br. 150 i br. 400 kako bi se na podlogu nanio točno definirani sloj MCC premaza prosječne debljine od otprilike 175  $\mu\text{m}$  i 378  $\mu\text{m}$ .

### 7. 3. Korišteni uređaji i metode

#### 7.3.1. Mikrometar za mjerenje debljine papira (premaza)

U radu je ispitana debljina premazanih uzoraka papira kao i debljina papira bez premaza (referentnih uzoraka). Konačna debljina premaza dobivena je oduzimanjem debljine referentnih papira od debljine premazanih uzoraka. Mjerenje debljine provedeno je na uzorcima površine 100  $\text{cm}^2$  prema standardu ISO 534:2001. [56] Za ispitivanje debljine premaza korišten je precizni mikrometar koji je prikazan na slici 16. Nakon kalibracije mikrometra ispitivanje je provedeno na 20 uzoraka papira u klimatiziranoj prostoriji vodeći računa da je uvijek riječ o istoj strani papira. Konačna debljina premaza dobivena je računskim putem preko aritmetičke sredine svih 20 mjerenja. [10] Debljina premaza izražena je u mikrometrima ( $\mu\text{m}$ ).



Slika 16. Mikrometar

### 7.3.2. Analitička vaga za određivanje gramature papira (premaza)

U radu je određena gramatura premazanih papira za oba nanosa premaza od kojih je zatim oduzeta gramatura referentnih uzoraka te je na taj način dobivena gramatura pojedinog premaza. Ispitivanje je provedeno na 20 uzoraka za svaku vrstu papira koji su rezani pomoću šablone na kružne uzorke površine  $100\text{cm}^2$ . Uzorci su vagani na analitičkoj vagi prikazanoj na slici 17., sukladno standardu ISO 536:2012. [57]



Slika 17. Analitička vaga



Gramatura uzoraka izračunava se iz odnosa odvagane mase uzorka i njegove površine prema formuli [57] :

$$X = \frac{m}{A} \cdot 10000 \quad (3)$$

gdje je :

$x$  = gramatura papira u  $\text{g/m}^2$

$m$  = masa uzorka u g

$A$  = površina uzorka u  $\text{cm}^2$

### 7.3.3. Uređaj za mjerenje propusnosti papira na zrak po Bendtsen metodi

Na slici 18. prikazani su pripremljeni uzorci papira sa i bez premaza koji su rezani pomoću kružne šablone na dimenzije površine  $100 \text{ cm}^2$ . Ovakvi papiri koristili su se pri mjerenju propusnosti na zrak na uređaju za mjerenje propusnosti papira na zrak po Bendtsen metodi.



Slika 18. Uzorci papira pripremljeni za mjerenje propusnosti na zrak

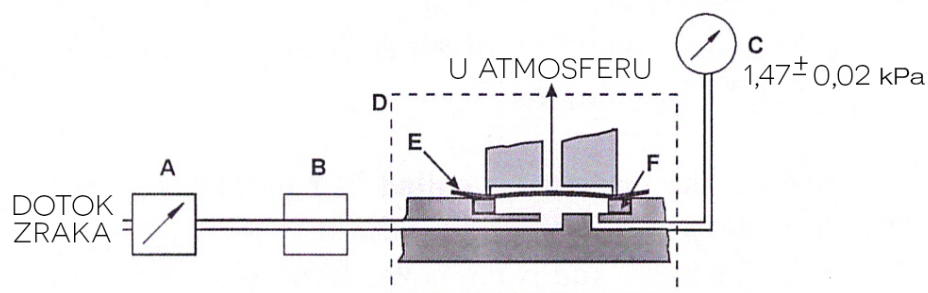
Propusnost lista papira dosta je usko povezana s poroznošću, a poroznost je, pak, povezana sa stupnjem popunjenosti lista, tj. s omjerom volumena što ga zauzima vlakno i ukupnog volumena lista. [10] Propusnost zraka određuje se količinom zraka koja u određenom vremenu uz određenu razliku u pritisku prođe kroz papir. [10]

Propusnost papira na zrak mjeri se na Bendtsen uređaju (slika 19). Ispitivani uzorak papira ulaže se između gumene brtve i ravne cilindrične plohe te se pričvrsti metalnim prstenom. Pri tome površina papira na kojoj se izvodi mjerenje iznosi  $10\text{ cm}^2$ .

Prilikom mjerenja, jedna strana uzorka izlaže se zraku na koji djeluje atmosferski tlak, dok se druga izlaže zraku pod većim pritiskom. Za vrijeme mjerenja, razlika u tlakovima drži se konstantnom. Protok zraka kroz mjernu površinu uzorka mjeri se pomoću mjerača protoka zraka, pri čemu je važno da zrak koji prolazi kroz papir ima standardnu relativnu vlažnost od  $50\pm 2\%$  i temperaturu od  $23^\circ\text{C}$ . [53] Slika 20. prikazuje princip rada uređaja za mjerenje propusnosti papira na zrak.



Slika 19. Uređaj za mjerenje propusnosti papira na zrak (Bendtsen metoda)



Slika 20. Princip uređaja za mjerenje propusnosti papira na zrak  
po Bendtsen metodi [26]

A = regulacija pritiska

B = mjerac protoka zraka

C = mjerac pritiska unutar mjerne glave

D = sustav za mjerenje propusnosti

E = papir

F = gumena brtva

Propusnost papira na zrak definira se kao srednji protok zraka kroz jediničnu površinu papira pri jediničnoj razlici u tlakovima u definiranom vremenu pri specifičnim uvjetima.

Propusnost na zrak se izražava u mikrometru po paskal sekundi gdje:

$$1 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}) = 1 \mu\text{m} / (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (4)$$

## 7. 4. Rezultati istraživanja

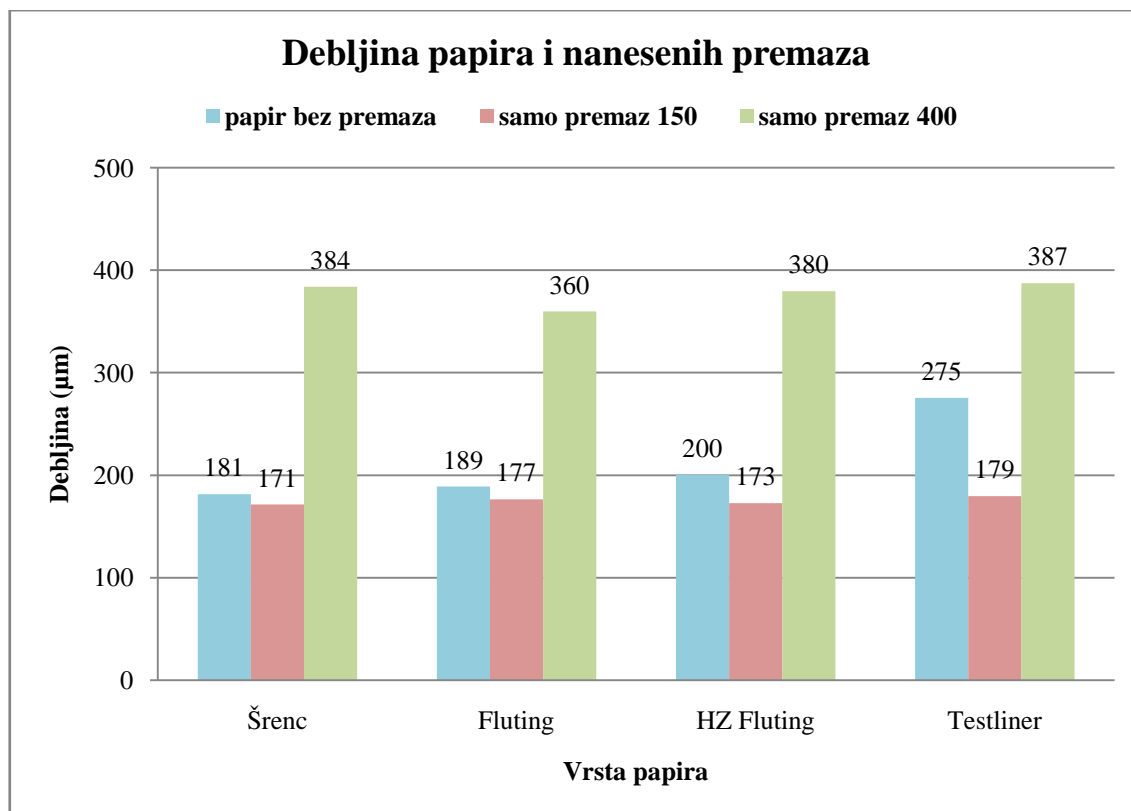
### 7.4.1. Debljina papira

Tablica 7 prikazuje srednje vrijednosti rezultata izmjerene debljine za svaku vrstu referentnog papira (bez premaza) kao i srednje vrijednosti rezultata debljine papira s premazom (nanos sa štapom br. 150 i nanos sa štapom br. 400). Oduzimanjem debljine referentnih papira bez premaza od debljine papira s premazom dobivene su vrijednosti debljine svakog pojedinog premaza.

Na slici 21. prikazan je dijagram vrijednosti debljina pojedinačnih referentnih papira (bez premaza) i debljina premaza nanosenih na svaku vrstu papira.

Tablica 7. Debljine ispitivanih papira

VRSTA PAPIRA	DEBLJINA $\mu\text{m}$				
	PAPIR BEZ PREMAZA	PAPIR S PREMAZOM- ŠTAP 150	PAPIR S PREMAZOM- ŠTAP 400	SAMO PREMAZ ŠTAP 150	SAMO PREMAZ ŠTAP 400
ŠRENC	181,4	352,7	565,1	171,3	383,7
FLUTING	189,0	365,6	548,7	176,6	359,7
HZ FLUTING	200,5	373,1	580,1	172,6	379,6
TESTLINER	275,5	454,9	662,8	179,4	387,3



Slika 21. Dijagram debljina papira i nanesenih premaza

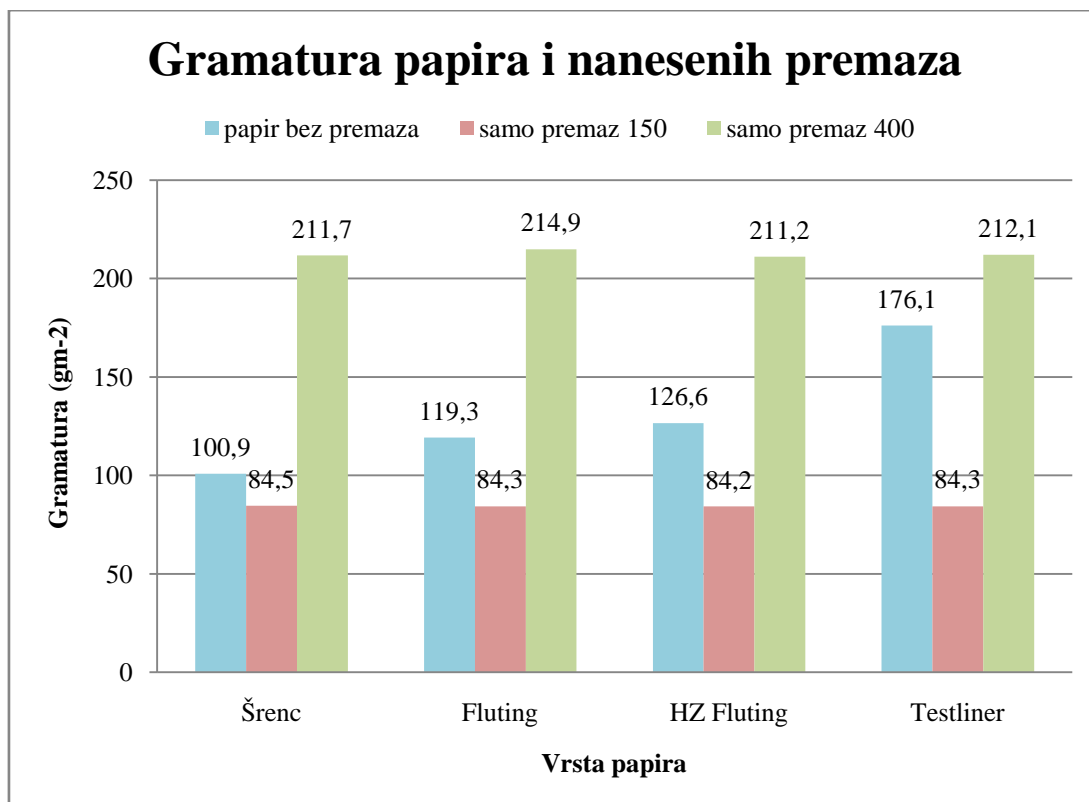
#### 7.4.2. Gramatura papira

Tablica 8. prikazuje srednje vrijednosti rezultata izmjerenih gramatura za svaku vrstu referentnog papira (bez premaza) kao i srednje vrijednosti rezultata gramatura svakog pojedinačnog papira s premazom (nanos sa štapom br. 150 i nanos sa štapom br. 400). Oduzimanjem gramature referentnih papira bez premaza od gramature papira s premazom dobivene su vrijednosti gramature svakog pojedinačnog premaza.

Na slici 22. prikazan je dijagram vrijednosti gramatura pojedinačnih referentnih papira (bez premaza) i gramatura premaza nanosenih na svaku vrstu.

Tablica 8. Gramatura ispitivanih papira

VRSTA PAPIRA	GRAMATURA g/m <sup>2</sup>				
	PAPIR BEZ PREMAZA	PAPIR S PREMAZOM- ŠTAP 150	PAPIR S PREMAZOM- ŠTAP 400	SAMO PREMAZ ŠTAP 150	SAMO PREMAZ ŠTAP 400
ŠRENC	100,9	185,4	312,6	84,5	211,7
FLUTING	119,3	203,6	334,2	84,3	214,9
HZ FLUTING	126,6	210,8	337,8	84,2	211,2
TESTLINER	176,1	260,4	388,2	84,3	212,2



Slika 22. Dijagram gramatura papira i nanesenih premaza

#### 7.4.3. Propusnost papira na zrak

Za potrebe eksperimentalnog dijela rada izmjerena je propusnost papira na zrak na 20 uzoraka svakog papira sa i bez premaza, te je potom izračunata srednja vrijednost i standardna devijacija za svaki papir. U tablici 9. prikazane su očitane vrijednosti s Bendtsen uređaja izražene u mL/min.

Tablica 9. Rezultati propusnosti na zrak [mL / min ] za ispitivane uzorke papira

Vrsta papira	Laboratorijski štapovi (K bar coating)	Propusnost papira na zrak mL/min	
		Srednja vrijednost $\bar{x}$	Standardna devijacija $\sigma$
ŠRENC	Bez premaza	197,3	19,2
	Papir s premazom 150	143,9	12,0
	Papir s premazom 400	104,5	19,9
FLUTING	Bez premaza	191,4	11,1
	Papir s premazom 150	95,3	14,0
	Papir s premazom 400	91,2	4,0
HZ FLUTING	Bez premaza	164,4	23,2
	Papir s premazom 150	110,8	6,9
	Papir s premazom 400	107,5	5,9
TESTLINER	bez premaza	182,7	15,6
	Papir s premazom 150	112,5	3,5
	Papir s premazom 400	106,6	2,5



Kako bi se izrazila mjera propusnosti na zrak za svaku ispitivanu vrstu papira sa i bez premaza, rezultati srednje vrijednosti očitani s uređaja uvršteni su u formulu sukladno normi HRN ISO 563-3:2002en i pretvoreni su u vrijednosti izražene u  $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ . [53]

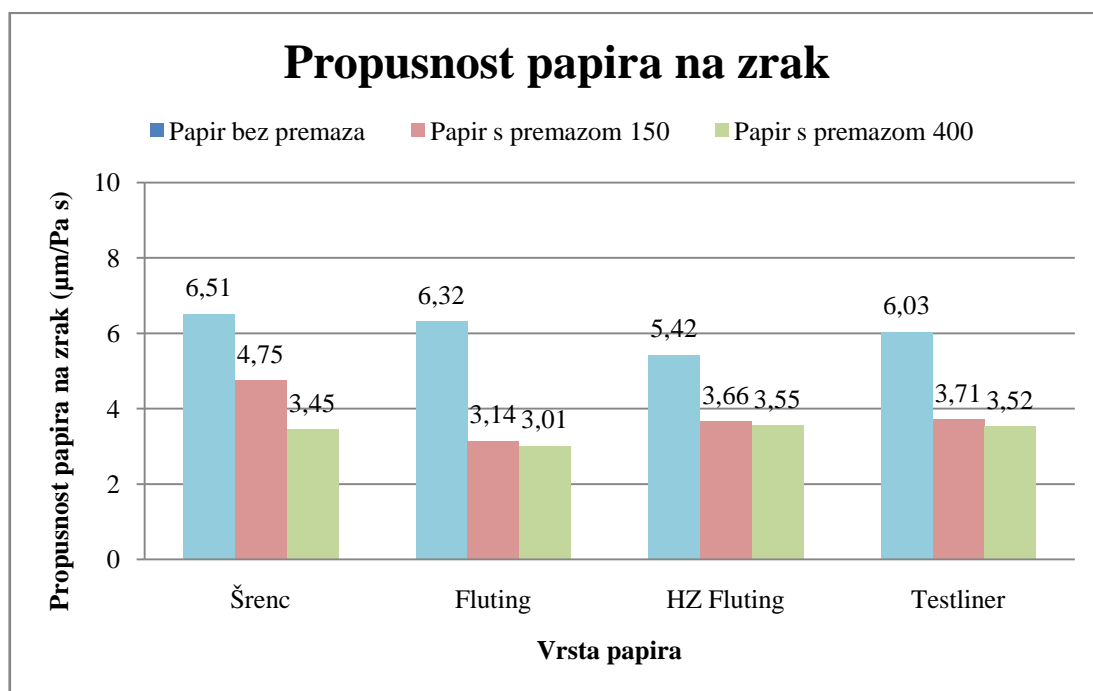
$$P = 0,011 \cdot 3 \cdot \rho \quad (5)$$

gdje je:

$P$  = propusnost na zrak u  $1\mu\text{m} / (\text{Pa} \cdot \text{s})$

$\rho$  = stupanj prolaska zraka u  $\text{mL} / \text{min}$  kroz uzorak

Konačni rezultati prikazani su na slici 23.



Slika 23. Rezultati propusnosti papira na zrak (vrijednosti izražene u  $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

## 8. DISKUSIJA REZULTATA

Iz izmjerenih vrijednosti debljine nanesenih premaza (slika 21) moguće je uočiti da su se na papire aplicirali vrlo debeli nanosi MCC premaza. U većini slučajeva premaz nanesen laboratorijskim štapom br. 150 imao je približnu vrijednost debljine kao i referentni (bazni) uzorci papira dok je kod premaza nanesenih pomoću laboratorijskog štapa br. 400 debljina premaza dosegla gotovo dvostruku vrijednost debljine baznog papira. Iz rezultata se, nadalje, mogu primijetiti veće varijacije u debljini nanesenih premaza ukoliko se usporede različite vrste rabljenih papira. Na varijacije u debljini nanesenih premaza najvjerojatnije su utjecala različita površinska svojstva papira, odnosno različita upojnost rabljenih papira. Budući da se premaz sastojao jednim velikim dijelom od vode (tablica 6), na različitim papirnim podlogama to se manifestiralo nešto većim razlikama u debljini nanesenih premaza.

Iz izmjerenih vrijednosti gramature nanesenih premaza (slika 22) moguće je primijetiti da su sa svakim korištenim laboratorijskim štapom na svim uzorcima papira nanese po iznosu slične gramature premaza. Tako primjerice gramatura premaza nanescena štapom br.150 na svim korištenim papirima dala je približno iste rezultate ( $84.2 - 84.5 \text{ gm}^{-2}$ ).

Rezultati propusnosti papira na zrak pokazuju djelomično smanjenje prolaska zraka kroz papir nakon aplikacije premaza (od cca. 30% do 50%). Najveće smanjenje propusnosti papira na zrak primijećeno je na fluting uzorku papira (slika 23). Aplikacijom tanjeg premaza propusnost fluting papira na zrak smanjena je za 50,3%, dok je deblji premaz smanjio propusnost na zrak za još otprilike 2% (52,4% u odnosu na referentni papir). Iz rezultata prikazanih dijagramom na slici 23 može se uočiti da se apliciranjem debljeg premaza propusnosti papira na zrak nije dalje značajno smanjivala. Jedino rezultati izmjereni na šrenc papiru pokazuju djelomično odstupanje od tog trenda.

Važno je napomenuti da je deblji premaz bio često izložen pucanju i odvajanju od baze papira zbog nedovoljne vezanosti s podlogom papira. Sa štapom br. 400

nanosile su se gotovo dvostruko veće gramature premaza od gramatura baznog papira, zbog čega su se javljala pucanja u strukturi premaza, stoga se na temelju rezultata istraživanja koji ukazuju da se premazivanjem u debljem sloju bitno ne smanjuje propusnost papira preporuča primjena tanjeg premaza.

## 9. ZAKLJUČAK

Na temelju istraživanja koje je provedeno donesen je sljedeći zaključak:

Rezultati istraživanja ukazali su da se premazivanjem pomoću laboratorijskog uređaja sa štapovima postižu određene varijacije u debljini nanesenog premaza na različitim vrstama papira. To se objašnjava razlikama u upojnosti korištenih papira, jer se premaz sastojao velikim dijelom od vode. Rezultati ispitivanja gramature nanesenih premaza nisu pokazali značajnije varijacije, što je bilo i za očekivati.

Rezultati propusnosti papira na zrak pokazuju djelomično smanjenje prolaska zraka nakon aplikacije premaza (najviše do 50%). Rezultati također ukazuju na činjenicu da se apliciranjem debljeg sloja premaza propusnost papira na zrak nije dodatno bitno smanjivala. Iz navedenog se može zaključiti da nanošenjem debljeg premaza nema značajnijeg utjecaja na smanjenje propusnosti papira na zrak. Deblji premaz često je pucao i odvajao se od baze papira, jer je bio nestabilno vezan za podlogu papira zbog gotovo dvostruko veće gramature od gramature baznog papira. Iz navedenih razloga preporuča se primjena tanjeg premaza.

Barijerni prirodni premaz na osnovi mikrokristalinične celuloze nije se pokazao kao adekvatna funkcionalna barijera s obzirom da je propusnost na zrak aplikacijom premaza smanjena najviše za 50%. Time bi se migracija hlapivih organskih spojeva poput toksičnih mineralnih ulja djelomično usporila ali ne i u potpunosti zaustavila. Potrebno je uložiti daljnje napore kako bi se razvio odgovarajući prirodni premaz koji bi posjedovao odgovarajuća barijerna svojstva prema migrantima iz recikliranog papira.

## 10. LITERATURA

1. Vujković I., Galić K., Vereš M. (2007). *Ambalaža za pakiranje namirnica*, Tectus, Zagreb
2. Nemet N. (2009). *Ambalaža za pakovanje hrane*, dostupno na:  
<http://www.tehnologijahrane.com/ambalaza/ambalaza-za-pakovanje-hrane>,  
22.6.2014.
3. Tadijanović M. (2010). *Kriteriji izbora kartonskih materijala za ambalažu prehrambenih proizvoda*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
4. Jamnicki S. (2011). *Evaluacija prikladnosti različitih klasa recikliranih papira za izradu zdravstveno ispravne prehrambene ambalaže*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
5. Dimitrov N. (2011). *Onečišćivači iz materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom*, 5. konferencija o sigurnosti i kakvoći hrane, dostupno na:  
<http://hgk.biznet.hr/hgk/fileovi/22008.pdf>, 12.7.2014.
6. Ottenio D., Escabasse J., Podd B. (2004). *Packaging materials 6. Paper and Board for Food Packaging Applications*, ILSI Europe Report Series, Yates K. (ur.), (October 2004), broj stranica (1-24), ISBN 1-57881-184-8, Brussels, October 2004, International Life Sciences Institute Europe, Brussels
7. Castle L. (2007). *Chemical migration in food: an overview; Chemical Migration and Food Contact Materials*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England
8. Knežević Z. (2007). *Kontaminacija hrane organski štetnim tvarima*, dostupno na:  
<http://www.izlog.info/tmp/hcjz/clanak.php?id=13104>, 11.7.2014.
9. Galić K. (2003). *Ambalaža*, Vol. No. 4., (prosinac, 2003), broj stranica (19-24)
10. Golubović A. (1993). *Svojstva i ispitivanje papira*, Viša grafička škola, Zagreb
11. Lozo B. (2013). Predavanja iz papira, nastavni materijal Grafičkog fakulteta, Zagreb
12. Golubović A. (1984). *Tehnologija izrade i svojstva papira*, Viša grafička škola, Zagreb
13. Marsh K., Bugusu B. (2007). *Journal of Food Science*, Vol. 72, No.3 (ožujak, 2007) broj stranica (39-55)
14. Jamnicki S. (2013). Predavanja iz tiskarskih boja, nastavni materijal Grafičkog fakulteta, Zagreb

15. Castle L. (2004). FSA project: A0302: *Migration from recycled paper and board to dry foods: Research into the factors involved, leading to practical avoidance and amelioration measures*, Food Standards Agency, UK, dostupno na :  
[http://www.foodbase.org.uk//admintools/reportdocuments/640-1-1076\\_A03021\\_Final\\_report.pdf](http://www.foodbase.org.uk//admintools/reportdocuments/640-1-1076_A03021_Final_report.pdf) , 25.7.2014.
16. \*\*\*<http://www.cepi.org> - *Biosafepaper: Application of Bioassays for Safetey Assesment of Paper and Board for Food Packaging*, A joint research project between the European Commission and the paper industry, University of Kuopio, Institute of Applied Biotechnology, Finland (2002-2006), 25.7.2014.
17. \*\*\*<http://archive.food.gov.uk> - *MAFF UK - Formaldehyde in tea-bag tissue*, United Kingdom Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Surveillance Sheet, No 26, May 1994, 27.6.2014.
18. Vrček, V. (2012). *Ambalaža zagađuje hranu*, dostupno na: [http://www.glas-koncila.hr/index.php?option=com\\_php&Itemid=41&news\\_ID=21625](http://www.glas-koncila.hr/index.php?option=com_php&Itemid=41&news_ID=21625) , 12.7.2014
19. \*\*\* <http://blog.siegwerk.com/low-migration/what-is-a-functional-barrier>,  
*blog.Siegwerk / What is a functional barrier?*, 14.7.2014.
20. Bradley E. L., Castle L. (2006). *Project A03049 / An investigation of functional barriers currently used by the food industry and an assessment of their efficacy*, dostupno na:  
[http://www.foodbase.org.uk//admintools/reportdocuments/16\\_32\\_final\\_report\\_-\\_functional\\_barriers\\_A03049.pdf](http://www.foodbase.org.uk//admintools/reportdocuments/16_32_final_report_-_functional_barriers_A03049.pdf) , 11.7.2014.
21. Postek M., Moon R., Rudie A., Bilodeau M. (2013). *Production and Applications of Cellulose Nanomaterials*, Tappi Press, Peachtree Corners, GA
22. Zhou C., Wu Q.(2012). *Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies*, dostupno na: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/38562.pdf>, 15.7.2014.
23. Bras J. (2013). *Nanocellulose Definition and Industrialisation*, Winter Training School Biomatpack, presentation notes, Grenoble, 11-13.12.2013.
24. Chauhan V., Chakrabarti S. (2012). *Cellulose Chemistry and Technology*, Vol. 46, No. 5-6, (June - July, 2012) str. 389-400

25. Andričić B., (2009). *Prirodni polimerni materijali*, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split
26. SCAN-P 85:2002. *Paper and board - Air permeance - Bentsen method with pressure correction*, Scandinavian pulp paper and board testing committee, dostupno na: [http://www.pfi.no/Documents/Scan\\_test\\_methods/P/P\\_85-02.pdf](http://www.pfi.no/Documents/Scan_test_methods/P/P_85-02.pdf) , 17.7.2014.
27. Faul A. (2007). *Deinking and Printing: Not Always on the Same Team*. Paper in Printing Processes, COST E32 Symposium, Greenoble, dostupno na: <http://www.ingede.com/ingindx/pdf/2007-coste32-faul-team.pdf> , 12.7. 2014.

10. 1. Popis citiranih zakona, pravilnika i propisa

28. NN 39/2013, NN 47/2014: Zakon o predmetima opće uporabe, „Narodne novine” br. 39, 2013 i br. 47, 2014
29. NN 25/2013, NN 41/2014: Zakon o materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom, „Narodne novine” br. 25, 2013 i br. 41, 2014
30. NN 125/2009, NN 31/2011: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, „Narodne novine” br. 125, 2009 i br. 31, 2011
31. CEPI/CITPA (2010): Industry Guidline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact, CEPI & CITPA, 2010
32. CEPI (2006). *Guidlines for Responsible Sourcing and Supply of Recovered Paper*, CEPI
33. CoE (2002): Resolution AP (2002) 1 on paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Council of Europe, Committee of Ministries on 18 September 2002.
34. Krovna uredba EZ br. 1935/2004 Europskog Parlamenta i Vijeća od 27. listopada 2004 o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom / Regulation (EC) No 1395/2004 of the European Parliament and of the Council on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/590/EEC, *Official Journal of the European Union*, L 338, 4-17 (2004)
35. Uredba Komisije (EU) br. 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, *Narodne novine* br. 10/2011
36. Uredba Komisije (EZ) br. 282/2008 od 27. ožujka 2008. o recikliranim plastičnim materijalima i predmetima / Commission Regulation (EC) No 282/2008 of 27 March on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with food and amending Regulation (EC) No 2023/2006, *Official Journal of the European Communities*, L 86/9, 28.3.2008.
37. Direktiva Vijeća 84/500/EEZ i 2005/31/EZ od 15. listopada 1984. o usklađivanju zakona država članica u vezi s keramičkim predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Council Directive of 15 October 1984 on the approximation of the



- laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with food stuffs, *Official Journal of the European Communities* L 277, 20.10.1984.
38. Direktiva Komisije 2005/31/EZ od 29. travnja 2005. o izmjenama i dopunama Direktive Vijeća 84/500/EEZ glede izjave o sukladnosti i mjerilima učinkovitosti metode analize za keramičke predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Directive 2005/31/EC of 29 April 2005 amending Council Directive 84/500/EEC as regards a declaration of compliance and performance criteria of the analytical method for ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs, *Official Journal of the European Communities*
39. NN 62/2013, Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta izrađenih od keramike koji dolaze u neposredan dodir s hranom, *Narodne novine* br. 62/2013
40. Uredba Komisije (EZ) br. 450/2009 od 29. svibnja 2009. o aktivnim i inteligentnim materijalima i proizvodima koji dolaze u doticaj s hranom / Commission Regulation (EC) No 450/2009 of 29 May 2009 on active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food, *Official Journal of the European Communities*, L 135/3, 30.5.2009.
41. Direktiva Komisije 93/11/EEZ od 11. ožujka 1993. o otpuštanju N - nitrozamina i prekursora N-nitrozamina iz duda za bočice i duda varalica od elastomera ili gume / Commission Directive 93/11/EEC od 15 March 1993 concerning the release of the N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers, *Official Journal of the European Communities* L 93, 18. 3.1993.
42. Direktiva Komisije 81/432/EEC od 29. travnja 1981 kojom se utvrđuju analitičke metode Zajednice za službenu kontrolu vinil klorida koji materijali i proizvodi otpuštaju u hranu / Commission Directive 81 / 432 / EEC of 29 April 1981 laying down the Community method of analysis for the official control of vinyl chloride released by materials and articles into foodstuffs, *Official Journal of the European Union*, 24.6.1981.
43. Direktiva Komisije 2007/42/EC od 29. lipnja 2007. o materijalima i predmetima izrađenima od regenerirane celulozne folije koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Directive 2007/42/EC of 29 June 2007 relating to materials and articles made of regenerated cellulose film intended to come into contact with food stuffs, *Official Journal of the European Communities* L 172, 30.6.2007.

44. Uredba (EZ) br. 2023/2006 od 22. prosinca 2006. o dobroj proizvođačkoj praksi za materijale i predmete koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Regulation (EC) No 2023/2006 on good manufacturing practice for materials and articles intended to come into contact with food, *Official Journal of the European Union*, L 384, 75-78 (2006)
45. Direktiva Vijeća 78/142/EEZ od 30. siječnja 1978. o usklađivanju zakonodavstava država članica u odnosu na materijale i predmete koji sadrže vinil klorid monomer koji dolaze u dodir s hranom, *Službeni list europske unije*, Hrvatsko izdanje, 15.2.1978.
46. Uredba Komisije (EZ) br. 1895/2005 od 18. studenog 2005. godine o ograničenju uporabe određenih epoksi derivata u materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom, Narodne novine, br. 1895/2005
47. Direktiva Komisije (EZ) br. 372/2007 od 2. travnja 2007. kojom se utvrđuju prijelazne migracijske granične vrijednosti za plastifikatore u brtvama poklopaca koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Regulation (EC) No 372/2007 of 2 April 2007 laying down transitional migration limits for plasticisers in gaskets in lids intended to come into contact with foods, *Official Journal of the European Communities* L92/9, 3.4.2007.
48. Direktiva Komisije (EZ) br. 597/2008 od 24. srpnja 2008. godine kojom se dopunjuje Uredba (EZ) br. 372/2007 kojom se utvrđuju prijelazne migracijske granične vrijednosti za plastifikatore u brtvama poklopaca koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Regulation (EC) No 597/2008 of 24 June 2008 amending Regulation (EC) No 372/2007 laying down transitional migration limits for plasticisers in gaskets in lids intended to come into contact with foods, *Official Journal of the European Communities* L 92/9, 25.6.2008.
49. Uredba Komisije (EZ) br. 282/2008 od 27. ožujka 2008. o recikliranim plastičnim materijalima i predmetima / Commission Regulation (EC) No 282/2008 of 27 March on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with food and amending Regulation (EC) No 2023/2006, *Official Journal of the European Communities*, L 86/9, 28.3.2008.
50. NN 82/2010, Pravilnik o posebnim uvjetima za proizvodnju i stavljanje na tržište predmeta opće uporabe, „Narodne novine“ br. 82, 2010.

51. BfR, (2009). *Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt*, Bundesinstitut für Risikobewertung, dostupno na: <http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf>, 14.7.2014.
52. Direktiva Komisije (EZ) br. 597/2008 od 24. srpnja 2008. godine kojom se dopunjuje Uredba (EZ) br. 372/2007 kojom se utvrđuju prijelazne migracijske granične vrijednosti za plastifikatore u brtvama poklopaca koji dolaze u neposredan dodir s hranom / Commission Regulation (EC) No 597/2008 of 24 June 2008 amending Regulation (EC) No 372/2007 laying down transitional migration limits for plasticisers in gaskets in lids intended to come into contact with foods, *Official Journal of the European Communities* L 92/9, 25.6.2008.

## 10. 2. Popis citiranih standarda i metoda

53. HRN ISO 5636-3:2002en - Određivanje propusnosti zraka (srednji opseg) - 3. dio: Bendtsenova metoda (ISO 5636-3:1992)
54. EN 643:European List of Standard Grades of Recovered Paper and Board, ERPA, CEPI, Brussels (2002)
55. EN 643:2001 Papir i karton - Europska lista standardnih vrsta uporabljenog papira i kartona (Paper and board - European list of standard grades of recovered paper and board), 2001
56. ISO 534:2011 Paper and board - Determination of thickness, density and specific volume
57. ISO 536:2012 Paper and board - Determination of grammage
58. HRN EN 648:2002 Papir i karton koji dolaze u dodir s namirnicama - Određivanje postojanosti fluorescentno izbijeljenog papira i kartona

### 10. 3. Popis slika

Slika 1. Kemijska migracija iz nepropusnog materijala

Slika 2. Kemijska migracija iz propusnog materijala

Slika 3. Kemijska migracija kroz porozan materijal

Slika 4. Migracijske tvari u interakciji s hranom, ambalažom i okolišem

Slika 5. Prikaz deinking flotacije

Slika 6. Migracija penetracijom tiskarske boje u namirnicu

Slika 7. Migracija tiskarske boje putem zraka (isparavanjem)

Slika 8. Migracija preslikavanjem / refleksijom tiskarske boje (engl. set-off migration)

Slika 9. Simbol kojim se naznačuju materijali i predmeti predviđeni za dodir s hranom

Slika 10. Građa celuloze

Slika 11. Shematski prikaz dijagrama hidrolize celuloze i stvaranja nanokristala

Slika 12. Miješanje MCC smjese

Slika 13. Gotova MCC smjesa

Slika 14. Doziranje premaza pipetom

Slika 15. Premazivanje metalnom štapom

Slika 16. Mikrometar

Slika 17. Analitička vaga

Slika 18. Uzorci papira pripremljeni za mjerenje propusnosti na zrak

Slika 19. Uređaj za mjerenje propusnosti papira na zrak (Bendtsen metoda)

Slika 20. Princip Bendtsen testera (SCAN-P 85:2002)

Slika 21. Dijagram debljina papira i nanesenih premaza

Slika 22. Dijagram gramature papira i nanesenih premaza

Slika 23. Rezultati propusnosti papira na zrak (vrijednosti izražene u  $\mu\text{m}/\text{Pas}$ )

#### 10. 4. Popis tablica

Tablica 1. Gramatura papira i kartona za ambalažu

Tablica 2. Vrste papira koji se koristi za ambalažu

Tablica 3. Pregled europske legislative za materijale i predmete u kontaktu s hranom

Tablica 4. Određeni zahtjevi na papir i karton za hranu proizveden recikliranjem

Tablica 5. Karakteristike korištenih ambalažnih papira

Tablica 6. Sastav premaza

Tablica 7. Gramature ispitivanih papira

Tablica 8. Debljine ispitivanih papira

Tablica 9 Rezultati propusnosti na zrak [mL / min ] za ispitivane uzorke papira

Tablica 10. Postotci smanjenja propusnosti na zrak kod papira s premazom

#### 10. 5. Popis jednadžbi

1. Prvi Fickov zakon jednadžba 1  $\mathbf{J} = -\mathbf{D} \frac{\partial c}{\partial x}$

2. Fickov zakon jednadžba 2  $\mathbf{Q} = \mathbf{D} \mathbf{A} t \frac{c_1 - c_2}{x}$

3. Jednadžba za izračunavanje gramature uzorka  $\mathbf{X} = \frac{m}{A} \cdot 10000$

4. Propusnost na zrak  $1 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}) = 1 \mu\text{m} / (\text{Pa} \cdot \text{s})$

5. Jednadžba za proračun propusnosti papir na zrak sukladno normi HRN ISO 563-3:2002EN.

$$\mathbf{P} = 0,011 \cdot 3 \cdot \rho$$